

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Yvonick CHEVALLIER

LICENCIÉ ÈS SCIENCES
INGÉNIEUR E. N. S. P. M.

Première thèse

**Les complexes du rhodium (I)
catalyseurs d'hydrogénation homogène
Activité et isolement
des complexes stabilisés par les aminophosphines**

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 20 janvier 1970 devant la Commission d'Examen

MM. les professeurs	P. LAFFITTE	Président
	F. COUSSEMANT. }	Examineurs
	L. SAJUS }	

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Yvonick CHEVALLIER

LICENCIÉ ÈS SCIENCES
INGÉNIEUR E.N.S.P.M.

Première thèse

**Les complexes du rhodium (I)
catalyseurs d'hydrogénation homogène
Activité et isolement
des complexes stabilisés par les aminophosphines**

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 20 janvier 1970 devant la Commission d'Examen

MM. les professeurs	P. LAFFITTE	Président
	F. COUSSEMANT. }	Examineurs
	L. SAJUS. }	

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen : M. ZAMANSKY

GRASSE	T Evolution des êtres organisés	BROSSEL	T Physique atomique	THIRY	T Mécanique céleste
PREVOST	T Chimie organique	BUSER	T Physiologie comparée	ABELES	T Physique SPCN
WYART	T Minéralogie et cristallographie	CAMUS	T Physiologie végétale	AMAT	T Thermodynamique
TEISSIER	T Zoologie	CURIEN	T Minéralogie et cristallographie	BALKANSKI	Physique M. P. C. 1
AUGER	T Physique quantique et relativité	POSSOMPES	T Zoologie	LE CORRE	T Electricité
MONNIER	T Physiologie générale	PULLMANN	T Chimie quantique	NATAF	T Physique nucléaire et radioactivité
PIVETEAU	T Paléontologie	TEILLAC	T Physique nucléaire et radioactivité	ECHALIER	Biologie animale CPEM
ROCARD	T Physique E. N. S.	VILLE	T Econométrie	BARRAUD	T Physique CPEM
CARTAN	T Mathématiques E. N. S.	FREYMANN	T Recherches physiques	DARS	Géologie structurale et appliquée
LAFFITTE	T Chimie générale	ROLLET	T Chimie minérale	CAMEFORT	Botanique (aggrégation)
N...	T Géométrie supérieure	MIJE JOSIEN	T Chimie SPCN	VICHNIEWSKY	T Mécanique industrielle
COULOMB	T Physique du globe	CHEVALLEY	T Géométrie algébrique et théorie des groupes	SIGWALT	Chimie SPCN
CHRETIEN	T Chimie minérale	GERMAIN	T Mécanique théorique des fluides	BLAQUIERE	Automatique
BOCQUET	T Zoologie	LUCAS G.	T Géologie	BARUCH	Physique propédeutique
KASTLER	T Physique E. N. S.	ALLARD	T Chimie physique	ARNOUS	T Physique théorique
EPHRUSSI	T Génétique	BERTHELOT	T Physique des particules fondamentales	SLOMSKY	Génétique
GAUTHERET	T Biologie végétale CPEM	BRICARD	T Météorologie	MALLIAVIN	T Mathématiques propédeutique
LUCAS R.	Recherches physiques	Mme ALBE-FESSARD	T Psycho-physiologie	GAUDEMAR	Chimie propédeutique
THOMAS A.	T Biologie	M. JULIA	T Etude des molécules naturelles complexes	BROUSSE	T Mécanique théorique
MORAND	T Physique enseignement	MAGAT	T Physico-chimie des rayonnements	ROSCHE	T Astronomie
SOLLEILLET	T Physique CPEM	MONOD	T Chimie du métabolisme	GUY	T Physique expérimentale
FORTIER	T Mécanique expérimentale des fluides	BRUN	T Mécanique des fluides I	LAZARD	T Mathématiques MPC
DRACH	T Biologie maritime	Mme DUBREIL	T Mathématiques II E. N. S.	MOREL P.	Physique MPC
QUENEY	T Météorologie et dynamique de l'atmosphère	BELLAIR	T Géologie S. P. C. N.	ARSAC	Programmation
GALLIEN	T Embryologie	BOUSSIÈRES	T Radiochimie	LEFEBVRE	T Chimie MPC
Mlle CAUCHOIS	T Chimie physique	Mme COUTURE	T Thermodynamique et mécanique	BOK	Physique fondamentale
THELLIER	T Physique du globe	FRANC	Biologie animale CPEM	CHAPEVILLE	Biochimie
PONCIN	T Mécanique générale	SCHNELL	T Botanique tropicale	BENOIT	Physique CPEM
DUBREIL	T Arithmétique et théorie des nombres	STOLKOWSKI	T Physiologie générale	RIO	Chimie CPEM
CAGNIARD	T Géophysique appliquée	ACHER	T Chimie biologique	JAUZEIN	Géologie ENS
CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire	BAUDOIN	T Biologie animale CPEM	PREVOST G.	Biologie cellulaire
CUVILLIER	T Microbiologie	BEAUMONT	Biologie animale SPCN	FAVARD P.	Biologie animale CPEM
TRILLAT	Microscopie et diffraction électronique	BLAMONT	Géophysique ionosphère	Mme CHARNIAUX-	Evolution des êtres organisés
WIEMANN	T Chimie organique et structurale	BOUREAU	T Botanique	COTTON	Chimie CPEM
VASSY	T Physique de l'atmosphère	CURIE D.	Physique MGP	Mlle FICINI	Astronomie
DESTOUCHES	T Théorie physique	DURAND DELGA	T Géologie	LEQUEUX	Physique atomique
AMIEL	T Chimie générale	HELLER	T Physiologie végétale	COHEN TANNODJI	T Mathématiques
J. P. MATHIEU	T Chimie optique	TORTRAT	T Calcul des probabilités	HERVE	T Astrophysique
COUTEAUX	T Cytologie	CAILLEUX	T Géologie SPCN	Mme PECKER-	WIMEL
CHOQUET	T Théorie des fonctions et topologie	MAGNAN	T Physique électricité	TAVERNIER	Physique PC
FELDMANN	T Biologie végétale marine	DAUDEL	T Mécanique ondulatoire	DURAND Michel	Biologie animale SPCN
JOST	T Physiologie comparée	Mme CHOQUET-	T Mécanique analytique et mécanique céleste	PASCAUD	Physiologie
FORTET	T Calcul des probabilités et physique mathématiques	BRUHAT	T Physiologie générale	Mme PETIT	Biologie animale CPEM
SCHWARTZ	T Calcul différentiel et intégral	Mlle VEIL	T Microbiologie	CAGNAC	Electricité
CHOUARD	T Physiologie végétale	WLOFF	T Mécanique physique et expérimentale	FALK-VAIRANT	Physique nucléaire
MALAYARD	T Aviation (technique aéronautique)	SIESTRUNK	T Mécanique théorique	KRASNER	T Mathématiques
BELOT	T Analyse supérieure	CABARNES	T Géographie physique et géologie dynamique	BENZECRI	Physique M. G. P.
EICHORN	T Botanique	CAIRE	T Mécanique des fluides	VINH MAU	Physique CPEM
BENARD	T Chimie appliquée	COMOLET	T Physique de l'exosphère	DUQUESNES	T Programmation
DUGUE	T Statistique mathématique	DELLOUE	T Biologie animale	SCHUTZENBERGER	Chimie MPC
SOULAIRAC	T Psychophysiologie	HOULLON	T Anthropologie	TREMLON	Chimie MPC
KIRRMANN	T Théories chimiques	OLIVIER	T Mathématiques (E. N. S. Jeunes filles)	FAYARD	Chimie CPEM
CHADEFAUD	T Botanique	SAMUEL	T Analyse numérique	BUVET	Minéralogie et cristallographie
Mlle LEBRETON	T Physiologie de la nutrition	DE POSSEL	T Chimie analytique	AUTHIER	Electrotechnique
LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie	CHARLOT	T Chimie CPEM	BONNEFILLE	Biologie végétale
DEVILLERS	T Anatomie comparée	CHATELET	T Physique SPCN	Mme PUISEUX DAO	T Géométrie supérieure
EHRESMANN	T Topologie algébrique	MATTLER	T Géologie	BERGER	Mathématiques
FRANCON	T Physique SPCN	AUBOIN	T Physique nucléaire et radioactivité	Mlle LIBERMANN	T Biologie cellulaire
GLANGEAUD	T Géographie physique, géologie dynamique	Mme BENOIT-	Biologie végétale marine	DEDONDER	T Electronique I. U. T.
GODEMENT	T Mathématiques MGP	GUEUTAL	Villefranche s/mer	DUFOR	Chimie CPEM
PISOT	T Techniques mathématiques de la physique	BOUGIS	Chimie SPCN	SCHAAL	Anatomie comparée
ROCH	T Géologie	RIGAUDY	Chimie appliquée	BAUCHOT	EV CPEM
SCHATZMANN	T Astrophysique	COLLONGUES	Biochimie	LANCÉ	Botanique E. N. S.
TERMIER	T Géologie générale	DUBERT	T Physique fondamentale	GIRAUD	Physique PC
ZAMANSKY	T Mathématiques générales	NOZIERES	Chimie organique	VIGIER	Génétique
LENNUIER	T Physique M. G. P.	CADIOT	T Océanographie physique	GUERN	Biologie végétale
ROUTHIER	T Géologie appliquée	IVANOFF	Zoologie	SLODZIAN	Physique CPEM
Mme TONNELAT	T Physique théorique	FRANCOIS	Génie chimique	LACOMBE	Logique mathématique
DIXMIER	T Mathématiques M. P. C.	TALBOT	Botanique	TAVLITZKI	Biologie cellulaire
SOUCHAY	T Chimie générale	Mme NOUGAREDE	T Mathématiques MPC	ARVIEU	Physique CPEM
AIGRAIN	T Electrotechnique	FOURNET	Electricité générale	TAXI	B. A. CPEM
BRUSSET	T Chimie systématique	DEHEUVELS	T Mathématiques propédeutique	COLLENOT	B. A. CPEM
LEVY	T Physique théorique des hautes énergies	FURON	T Géologie SPCN	BASSELIER	Chimie propédeutique
Mme CHAIX	T Chimie biologique	Mme GANS	T Génétique	BADOUAL	Electronique I. U. T.
Mme HUREL-PY	T Biologie végétale CPEM	GENEVES	Biologie végétale CPEM	ULRICH	T Physiologie végétale appliquée
PANNETIER	T Chimie générale I	HUPE	T Pétrographie		
NORMANT	T Synthèse organique	HOLLANDE	T Biologie générale		
YVON	T Théories physiques	LIONS	T Analyse numérique		
COTTE	T Physique électricité	MAITTE	T Chimie organique		
DUBOIS J. E.	T Chimie organique physique	NICOLAS	Géologie appliquée		
LAMOTTE	T Zoologie E. N. S.	PANIGEL	Biologie générale		
OLMER	T Energétique générale	RAVIER	T Pétrographie		
GAUTHIER	T Mécanique appliquée	MOREL F.	T Physiologie comparée		
BARCHEWITZ	T Chimie physique	ROSEAU	T Mécanique théorique des fluides		
		ROUBINE	T Electronique E. S. E.		
		SILBER	T Chimie CPEM		
		UEBERSFELD	T Electronique		

LE SECRETAIRE GENERAL : R. POULLAIN



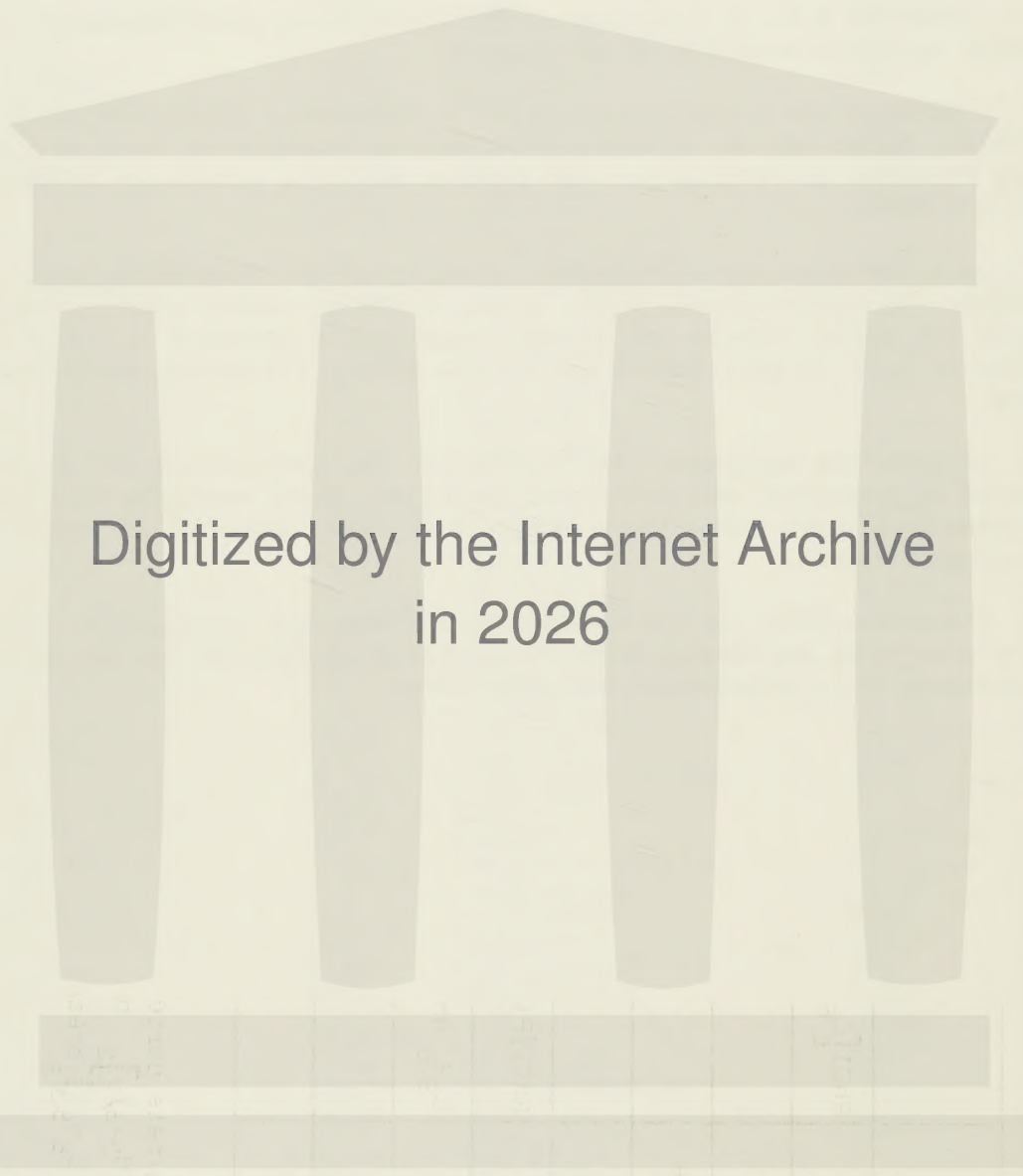
J'exprime à M. le Professeur LAFFITTE toute ma gratitude pour avoir accepté la responsabilité de ce travail.

J'adresse mes remerciements à M. le Professeur COUSSEMANT et à M. SAJUS, Directeur de la Division Recherche Chimique de base de l'Institut Français du Pétrole qui ont accepté de faire partie de la commission d'examen.

Je tiens tout particulièrement à exprimer ma reconnaissance et à adresser mes remerciements à MM. SAJUS, STERN et LASSAU pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette recherche, les conseils nombreux qu'ils m'ont donnés et pour la part active qu'ils ont pris à l'élaboration de cette thèse.

Je remercie également les ingénieurs, les techniciens et les autres membres du personnel des différents services, ainsi que tous mes camarades de thèse pour leur aide, leurs conseils et leur sympathie qui m'ont été des plus précieux.

J'exprime enfin ma reconnaissance à l'Institut Français du Pétrole qui m'a accordé une bourse d'études et mis à ma disposition les moyens nécessaires à la préparation de cette thèse.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550208_0023

SOMMAIRE

	Pages
INTRODUCTION	5
I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	7
II. METHODES EXPERIMENTALES	14
II.1 Préparation du tétraéthylène $\mu\mu'$ dichlorodirhodium	15
II.2 Formation du complexe catalytique	15
II.3 Synthèse des dérivés du phosphore trivalent utilisés comme coordinats	17
II.4 Réactions catalytiques d'hydrogénation homogène	20
III. INFLUENCE DE LA NATURE DE LA PHOSPHINE SUR LA VITESSE D'HYDROGENA- TION DU STYRENE CATALYSEE PAR LE SYSTEME $Rh_2Cl_2 (C_2H_4)_4 + n$ phos- phine	22
III.1 Influence générale de la nature de la phosphine sur la vi- tesse d'hydrogénation	26
III.2 Influence d'un excès de phosphine sur l'activité catalytique	31
III.3 Hydrogénation du styrène catalysée par le système : $Rh_2Cl_2 (C_2H_4)_4 + n$ diphosphine	34
III.4 Conclusion	35
IV. ISOLEMENT DE COMPLEXES DU RHODIUM (I) AVEC LES AMINOPHOSPHINES	38
IV.1 Action des aminophosphines sur le trichlorure de rhodium trihydraté	38
IV.2 Action des aminophosphines sur le tétracarbonyle $\mu\mu'$ dichlo- rodirhodium	39
IV.3 Action des aminophosphines sur certains complexes oléfiniques de rhodium (I)	41
IV.4 Action des aminophosphines sur le tris(triphénylphosphine)- chlororhodium (I)	49
IV.5 Complexes hydrido	49
IV.6 Conclusion	51
V. ELEMENTS DE CINETIQUE DE L'HYDROGENATION DES OLEFINES CATALYSEE PAR $RhCl [C_6H_5 P N [(CH_2)_5]_2]_3$ et $C_6H_6 RhCl [C_6H_5 P [N \underbrace{CH_2CH_2OCH_2CH_2}_{2 \ 2 \ 2}]_2]_2$...	53
V.1 Influence de la concentration en rhodium sur la vitesse ini- tiale d'hydrogénation du cyclopentène	56
V.2 Schéma réactionnel selon lequel la cinétique sera discutée ...	59

V.3 Influence de la concentration en oléfine sur la vitesse initiale de l'hydrogénation de l'hexène 1 catalysée par :	
$\text{RhCl} [\text{C}_6\text{H}_5\text{P} [\text{N}(\text{CH}_2)_5]_2]_3$	61
V.4 Influence de la nature de l'oléfine sur la réaction d'hydrogénation	65
V.5 Influence de la pression d'hydrogène sur la vitesse initiale de l'hydrogénation de l'hexène 1 catalysée par :	
$\text{RhCl} [\text{C}_6\text{H}_5\text{P} [\text{N}(\text{CH}_2)_5]_2]_3$	69
V.6 Influence de la température sur la vitesse initiale de l'hydrogénation du cyclopentène et de l'hexène 1 catalysée par :	
$\text{RhCl} [\text{C}_6\text{H}_5\text{P} [\text{N}(\text{CH}_2)_5]_2]_3$	71
V.7 Influence de la nature du solvant sur la vitesse initiale de l'hydrogénation catalysée par $\text{RhCl} [\text{C}_6\text{H}_5\text{P} [\text{N}(\text{CH}_2)_5]_2]_3$	73
V.8 Influence d'un excès d'aminophosphine et de triphénylphosphine dans l'hydrogénation du cyclopentène catalysée par :	
$\text{RhCl} [\text{C}_6\text{H}_5\text{P} [\text{N}(\text{CH}_2)_5]_2]_3$ et $\text{C}_6\text{H}_6 \text{RhCl} [\text{C}_6\text{H}_5\text{P} [\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2]_2]_2$	75
V.9 Conclusion	78
VI. CONCLUSION GENERALE	79
ANNEXE	81
NOTATIONS	85
BIBLIOGRAPHIE	86

INTRODUCTION

La catalyse homogène a connu depuis une dizaine d'années un très grand essor. Les réactions auxquelles peuvent se prêter les oléfines, (oxydation, hydrogénation, hydroformylation, etc...) se sont particulièrement développées grâce à la découverte et à l'utilisation nouvelle de complexes de métaux de transition, principalement des métaux nobles.

Les travaux entrepris en hydrogénation homogène ont été orientés dans la recherche de catalyseurs spécifiques permettant d'hydrogéner les doubles liaisons oléfiniques sans altération des autres fonctions organiques (groupes cétoniques, carboxyliques, etc...) qui pourraient se trouver sur le substrat considéré.

C'est ainsi que la découverte du tris[triphenylphosphine]chloro-rhodium (I) a permis de faire un grand pas dans cette voie. La réduction du cyclohexène au moyen de ce catalyseur en solution dans le benzène, à la température ambiante et à pression atmosphérique s'effectue plus rapidement qu'avec les catalyseurs hétérogènes classiques comme le catalyseur d'Adams, utilisés dans des conditions analogues.

Le but de notre travail a été d'améliorer les possibilités d'un tel catalyseur en remplaçant la triphenylphosphine par d'autres coordinats phosphorés, et en faisant varier les propriétés de ceux-ci, d'essayer de façonner des catalyseurs présentant des réactivités particulières vis à vis des oléfines.

Ainsi, nous nous sommes intéressés à la variation d'activité que l'on remarque quand on substitue la triphenylphosphine du complexe $\text{RhCl} [\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$ par des alkylphosphines, des alkylarylphosphines, des phosphites, par d'autres coordinats phosphorés et principalement par des aminophosphines.

Les complexes du rhodium (I) obtenus avec les alkylphosphines, les alkylarylphosphines présentent une activité catalytique très inférieure en général à celle de $\text{RhCl} [\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$. Par contre, l'utilisation nouvelle de certaines aminophosphines nous a permis de réaliser des hydrogénations plus rapides qu'avec la triphenylphosphine (40).

Aussi nous nous sommes appliqués en premier lieu à examiner la variation de l'activité catalytique, des complexes préparés "in situ", dans l'hydrogénation de la double liaison du styrène suivant la nature de la phosphine engagée avec le rhodium. Nous nous sommes efforcés de rechercher une relation, tout au moins d'ordre qualitatif, entre les

propriétés électroniques, les facteurs stériques des phosphines et le pouvoir hydrogènant des complexes correspondants. Nous avons ainsi essayé d'apporter une contribution à l'étude de l'influence du coordinaat sur l'activité des complexes du rhodium (I) en hydrogénéation.

Les meilleurs résultats dans l'hydrogénéation du styrène sont observés en utilisant comme coordinats des aminodiphénylphosphines et surtout des diaminophénylphosphines, préparées à partir d'amines secondaires peu encombrées et relativement basiques. Aussi, en second lieu, nous sommes nous appliqués à isoler des catalyseurs d'hydrogénéation avec ces aminophosphines et à examiner les réactions de certaines molécules telles que l'hydrogène et l'éthylène avec ces complexes.

Parmi les complexes isolés, le tris-(dipiperidinophénylphosphine)-chlororhodium (I) s'avère être un excellent catalyseur pour l'hydrogénéation des oléfines à la température ambiante et à la pression atmosphérique. Au dernier chapitre, nous présentons les résultats obtenus dans l'étude cinétique de l'hydrogénéation des oléfines catalysée par ce complexe ainsi que par le complexe correspondant à la dimorpholinophénylphosphine.

I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

L'étude bibliographique que nous allons présenter va nous permettre d'examiner quelles sont les conditions générales pour qu'un complexe métallique et un complexe de rhodium en particulier soit un catalyseur d'hydrogénation, l'importance du rôle que joue le coordinat, les conséquences que les modifications de celui-ci peuvent entraîner et les possibilités qu'elles permettent d'envisager, enfin le mécanisme proposé et le plus généralement admis pour l'hydrogénation homogène des oléfines catalysée par le tris-(triphenylphosphine) chlororhodium (I). Ce complexe était considéré en 1966, date à laquelle nous avons commencé ce travail, comme l'un des meilleurs catalyseurs d'hydrogénation, tant par son efficacité que par sa réactivité spécifique vis-à-vis des oléfines. Ces considérations nous ont guidés dans notre recherche et les travaux publiés depuis 1966 sur les catalyseurs du rhodium, et plus particulièrement sur $\text{RhCl}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$ nous ont permis de délimiter notre domaine de recherche et d'orienter le développement de notre travail.

L'hydrogénation homogène a été découverte en 1938 par CALVIN (1) qui réduit la benzoquinone en solution dans la quinoléine en présence d'acétate cuivrique dissous. IGUCHI (2), peu de temps après, signale la réduction par l'hydrogène gazeux de la quinone, de l'acide fumarique et du bleu de méthylène en solution aqueuse par les complexes du rhodium (III).

La catalyse homogène de l'hydrogénation ne prend son véritable essor que vers 1952, grâce aux travaux d'HALPERN et coll. De nombreux types de catalyseurs ont été décrits depuis : parmi ceux-ci, nous pouvons rappeler :

- Le pentacyanocobalt (II) (3)
- Les sels de ruthénium (II) (4) et de palladium (5)
- Les complexes mixtes platine-étain (6)
- Les complexes du type Ziegler (7) et les métaux carbonyles (8)
- Les systèmes $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2 \text{M X}_2 + 2\text{SnCl}_2$ avec $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ (9)
- Les complexes du type $(\text{R}_3\text{Q})_2 \text{MX}_2$ (R est un radical alkyle ou aryle). $\text{Q} = \text{P}, \text{As}$ ou Sb ; $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}$ ou Pt et les composés d'addition avec $\text{M}'\text{X}_2$ et $\text{M}'\text{X}_4$ ($\text{M}' = \text{Si}, \text{Ge}$ ou Sn) (10) ainsi que les complexes $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Q}] \text{MX}_2$ ($\text{Q} = \text{S}$ ou Se) (11)
- Les stéarates de Mn (II), Ni (II), Fe (II), Co (II), Pb (II) et Cr (III) (12)
- L'ion t-butylate (13) et les alcoylboranes (14) qui permettent des hydrogénations dans des conditions qui se rapprochent des hydrogénations hétérogènes.
- $\text{Ir COCl}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ (15), $\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (16).

Contrairement aux composés du cobalt, la chimie des complexes du rhodium a été peu étudiée jusqu'en 1964. A cette date, les travaux de WILKINSON et de son groupe (17) concernant la synthèse de nouveaux complexes du rhodium ont ouvert la voie à l'hydrogénation homogène des oléfines en solvant non aqueux de façon sélective et dans des conditions plus douces que celle requises jusqu'alors en catalyse hétérogène. WILKINSON et coll. ont ainsi présenté l'hydrogénation des oléfines et des acétylènes par un certain nombre de complexes du rhodium (III) et du rhodium (I) utilisés comme catalyseur dans l'éthanol, le benzène ou le mélange benzène-éthanol (17) (18) (19) (20).

Parmi ces complexes, citons $\text{RhCl}_3 [\text{HN}(\text{CH}_2)_5]_3$, le complexe $\text{Rh}_2\text{Cl}_2 (\text{SnCl}_2 \text{ Et OH})$ (21) (22) et les dérivés de la triphénylphosphine $\text{RhCl}_3 [\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$ (23), $\text{RhCl} [\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$ (20) (24), $\text{RhCl} [\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$ (25) $[\text{RhCN} [\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2]_2$ (18) et $\text{RhCl}_3 [\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ (26)

L'activité catalytique dans la plupart des systèmes cités est liée à la stabilité et à la labilité des complexes hydridométalliques qui participent comme intermédiaires dans la réaction catalytique (27).

Aussi, est-il important de savoir comment s'effectue l'activation de l'hydrogène moléculaire par les complexes du rhodium.

Activation de l'hydrogène moléculaire :

Le mécanisme de l'activation repose sur la coupure de l'hydrogène qui est soit hétérolytique, soit homolytique.

Coupure hétérolytique :

L'activation de l'hydrogène par des composés du rhodium a été étudiée pour la première fois au cours de la réduction du fer (III) par l'hydrogène catalysée par les sels du rhodium (III) (28). La réaction a lieu en milieu chlorhydrique et la vitesse d'hydrogénation est donnée par la relation :

$$-\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = k [\text{H}_2] [\text{Rh(III)}]$$

En milieu très acide la solution catalytique contient les ions RhCl_6^{3-}

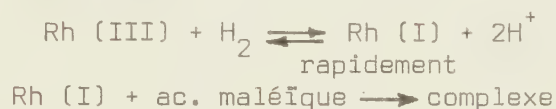


La molécule d'hydrogène est polarisée par le coordinat et l'ion métallique central, ce qui provoque une coupure hétérolytique (29)



Donc la formation du complexe ne doit pas faire écran à la charge positive de l'ion central qui provoque la coupure de l'hydrogène moléculaire et la substitution d'un coordinaat par l'ion H^+ montre que le complexe ne doit pas être trop stable. La solvation par des solvants polaires favorise la réaction en retenant le proton. Une augmentation de la basicité des coordinats entourant l'ion métallique favorise également la rupture de la molécule H_2 .

Le complexe hydrido $H RhCl_5^{3-}$ serait ensuite oxydé par le fer (III). Dans ce cas, les solutions d'oléfines comme l'acide maléique ne sont pas réduites en présence des solutions aqueuses de chlororhodate (III), l'hydrogène réduit Rh (III) à l'état de Rh (I) qui forme ensuite un complexe avec l'oléfine (16a). La réaction procéderait suivant le schéma :



Un complexe hydrido pourrait d'ailleurs se former intermédiairement :



Le déplacement de cette réaction doit dépendre énormément de la nature du coordinaat complexant Rh (III) et Rh (I)

La formation de complexes hydrido au cours des réactions de catalyse homogène est généralement admise (30). Le complexe $H RhCl_5^{3-}$ est instable en solution aqueuse mais des complexes hydrido plus stables ont été isolés :



Ces complexes ne constituent cependant pas des catalyseurs d'hydrogénation.

Dans tous les complexes hydrido connus (33) (34) H est effectivement un coordinaat anionique, il se place au point de vue polarité entre H_2O et NH_3 et un peu au-dessus des ions halogénures $H^- > F^- > Cl^- > Br^- > I^-$. Il montre un effet trans important (35).

A part les travaux d'IGUCHI (1), il existe peu d'exemples de réaction d'hydrogénation de composés organiques en solution aqueuse.

Il est cependant vraisemblable que l'hydrogénation en milieu alcoolique catalysée par $RhCl_3$ ou $RhCl_3 [HN(CH_2)_5]_3$ repose sur une coupure hétérolytique de la molécule d'hydrogène (17).

Coupure homolytique de l'hydrogène :

Dans le cas des composés du rhodium (I) (27) (36) en particulier, l'activation de la molécule d'hydrogène peut reposer sur une coupure homolytique, la réaction s'accompagnant d'une oxydation du métal (37).



L désignant le coordinat

La réactivité est donc liée à la facilité d'oxydation du métal ; l'hydrogène est toujours sous forme anionique comme le montre les spectres de résonance magnétique nucléaire (36).

Pour que la réaction ait lieu, il faut que :

$$2 E \text{ Rh-H} > E \text{ H-H} + P \quad E \text{ H-H} = 103 \text{ Kcal.}$$

P est l'énergie d'activation du métal entre les deux complexes, les énergies E Rh-H et EH-H étant toujours les mêmes, tout dépend de P, donc du coordinat. Un coordinat à caractère π acide marqué comme l'oxyde de carbone ou l'éthylène peut diminuer considérablement l'activité catalytique ; c'est le cas des complexes $\text{RhX CO [P(C}_6\text{H}_5)_3]_2$ et $\text{RhX (C}_2\text{H}_4)$

$[\text{P(C}_6\text{H}_5)_3]_2$ où X représente un halogène, alors que le tris(triphénylphosphine)chlororhodium est un catalyseur très actif. Cependant, l'utilisation d'autres coordinats que la triphénylphosphine nous a permis d'obtenir des complexes du type $\text{RhCl(C}_2\text{H}_4)_2$ présentant une bonne activité catalytique, un peu plus faible cependant que celle des complexes du type RhClL_3 , en particulier quand L est la dipiperidinophénylphosphine (38).

L'addition intermédiaire d'hydrogène a lieu par interaction avec une orbitale vide ou antiliante; ensuite, après coupure, les ions hydrures se fixent sur deux positions cis libres un réarrangement préliminaire doit avoir lieu s'il n'y a pas de sites en cis libres (36).

En résumé, l'activité catalytique repose sur le passage facile et réversible du rhodium (III) au rhodium (I) et sur l'existence de deux nombres de coordination 6 et 4. L'activité catalytique des complexes du rhodium se trouve ainsi liée à la configuration électronique du rhodium.

Configuration électronique du rhodium et activité catalytique

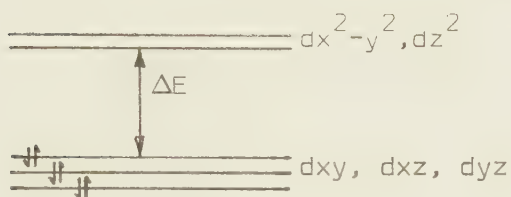
Les catalyseurs du rhodium les plus actifs sont des dérivés du rhodium (III) et surtout du rhodium (I) de configuration $4d^6$ et $4d^8$. Remarquons que les composés métalliques capables d'activer l'hydrogène moléculaire possèdent dans leur ensemble la configuration nd^6 ou nd^8 .

De plus, dans les complexes ayant une activité catalytique les électrons forment préférentiellement des doublets. (27) (29)

Le catalyseur doit présenter des orbitales de faible énergie pouvant accepter l'hydrogène ou pouvoir donner des réactions d'échange. Or la répartition électronique pour des ions ayant des orbitales d presque pleines dépend énormément du coordinaat.

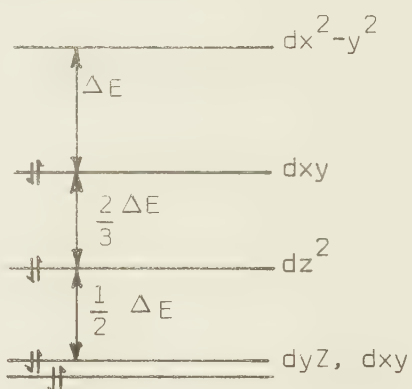
Dans le cas des catalyseurs du rhodium les nombres d'oxydation les plus fréquents sont 6 et 4 avec des configurations octaédriques et plan carré. La théorie du champ cristallin (39) permet de représenter dans le schéma suivant la répartition électronique pour ces deux configurations :

Rh (III) configuration octaédrique $4d^6$



a)

Rh (I) Configuration plan carré $4d^8$



b)

Suivant les valeurs comparées de ΔE et de l'énergie de formation du doublet, on trouve pour b) un doublet dans dxy ou deux électrons non appariés dans dxy et dx^2-y^2 .

Le rhodium (I) n'est pas stable en général. Il faut donc le stabiliser par des agents complexants. La triphénylphosphine est un excellent donneur d'électrons et le doublet libre du phosphore est responsable d'un effet de champ élevé ; ΔE augmente et le complexe se trouve ainsi stabilisé. D'après la théorie des orbitales moléculaires, l'orbitale vide d'énergie la plus basse est une orbitale du coordinaat. Si le coordinaat est capable de former des liaisons en particulier avec dxy, l'énergie de ce niveau est abaissée donc ΔE augmente. Ainsi les molécules ayant des orbitales π^* de faible énergie (CO et oléfines) ou des orbitales d vides (phosphines, arsines) seront encore capables de stabiliser le complexe.

Ainsi la stabilisation du rhodium (I) nécessite un certain pouvoir π acide de la part des coordinaats; cependant, il ne faut pas que ce caractère

π acide soit trop marqué car l'activation moléculaire de l'hydrogène devient alors impossible et le complexe n'a plus d'activité catalytique.

L'activité catalytique des composés du rhodium repose sur l'existence de ce compromis et sur le passage facile et réversible du rhodium(III) au rhodium (I).

L'hydrogénation des oléfines catalysée par le tris(triphénylphosphine)chlororhodium (I) a été la mieux étudiée des réactions catalysées par les complexes du rhodium (I) ; ce catalyseur s'est en effet révélé à sa découverte extrêmement intéressant par les faibles quantités de catalyseur engagées dans les réactions et par la sélectivité qu'il apporte dans l'hydrogénation des oléfines.

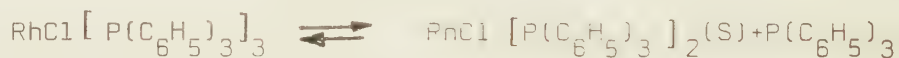
WILKINSON et coll. (36) ont étudié la cinétique de la réaction d'hydrogénation des oléfines catalysée par le tris(triphénylphosphine)chlororhodium et ont proposé un mécanisme réactionnel.

Schéma réactionnel de l'hydrogénation des oléfines catalysée par :

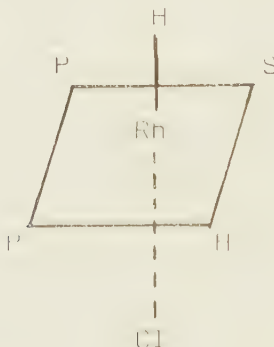


Le tris(triphénylphosphine)chlororhodium se dissocie en solution suivant la réaction :

solvant S

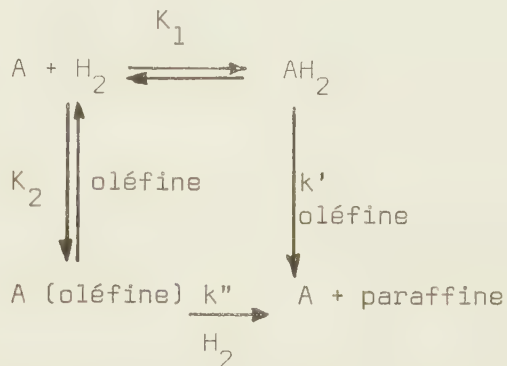


L'espèce catalytique est $\text{RhCl} [\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2 (\text{S})$. Ce complexe est plan carré. Il réagit sur l'hydrogène pour donner un complexe hydrido octaédrique, les deux hydrogènes étant en position cis.



Pour rendre compte des résultats observés en cinétique, on peut envisager que la réaction procède selon le mécanisme : attaque de l'oléfine sur le complexe dihydrido en donnant un complexe intermédiaire avec l'oléfine, ou attaque de la molécule d'hydrogène sur le complexe oléfinique.

Ces deux voies sont représentées dans le schéma suivant où A représente $\text{RhCl}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2[\text{S}]$



Du schéma réactionnel, on déduit que la vitesse d'hydrogénation

$v \left(v = \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{d[c]}{dt} \right)$ où $[c]$ est la concentration en substrat) est donnée par la relation :

$$v = \frac{(k'K_1 + k''K_2) p\text{H}_2 [C] [A]}{1 + K_1 p\text{H}_2 + K_2 [C]}$$

$p\text{H}_2$ représente la pression en hydrogène.

D'après les auteurs, il y a des chances pour que k'' soit nul, l'attaque de l'hydrogène sur le complexe oléfinique n'ayant pas lieu.

L'expression de la vitesse s'écrit alors :

$$v = \frac{k'K_1 p [C] [A]}{1 + K_1 p + K_2 [C]}$$

L'étape limitative serait la substitution du solvant dans $\text{RhCl L}_2\text{H}_2 (\text{S})$ par l'oléfine.

En fait, les résultats obtenus par CANDLIN et OLDHAM (68) indiquent que la possibilité de l'attaque de l'hydrogène sur le complexe oléfinique n'est pas exclue.

II. METHODES EXPERIMENTALES

WILKINSON et coll. ont montré les propriétés catalytiques hydrogénantes des complexes du type $RhXL_3$ où X est un halogène et L la triphénylphosphine. La sélectivité introduite par ces catalyseurs est très intéressante et la reproductibilité très bonne. (36) (41) (42) (43) (44).

Le composé correspondant, le tris-(triphénylphosphine)-chlororhodium (I) a été préparé pour la première fois par BENNETT et LONGSTAFF (24). Ce complexe est obtenu par la réduction du trichlorure de rhodium en solution dans l'éthanol par la triphénylphosphine. L'action du bromure de lithium et de l'iodure de lithium sur $RhCl[P(C_6H_5)_3]_3$ permet d'obtenir respectivement $RhBr[P(C_6H_5)_3]_3$ et $RhI[P(C_6H_5)_3]_3$.

Les complexes du type $RhX[P(C_6H_5)_3]_3$ sont stables à l'air à l'état solide ; par contre, en solution, ils sont très sensibles à l'oxygène. $RhCl[P(C_6H_5)_3]_3$ réagit ainsi avec l'oxygène pour former un complexe d'addition stable de formule $RhCl[P(C_6H_5)_3]_2 O_2$ (36) plus soluble dans les solvants organiques que le catalyseur lui-même et qui entraîne une perte d'activité catalytique. Il faut donc travailler en l'absence totale d'oxygène.

Selon WILKINSON et coll. l'activité catalytique hydrogénante des complexes du type $RhX[P(C_6H_5)_3]_3$ croît avec l'halogène de la façon suivante : $Cl < Br < I$

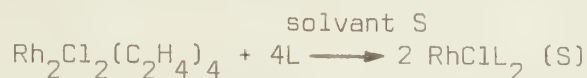
Il est également intéressant de faire varier la nature de la phosphine afin d'essayer de mieux comprendre le rôle particulier joué par de tels coordinats dans les catalyseurs d'hydrogénation du rhodium (I), et de délimiter les propriétés des dérivés du phosphore trivalent utilisés qui influent sur l'action catalytique des complexes correspondants.

Du point de vue pratique, nous avons effectué le travail en vue de rechercher des catalyseurs qui permettent des hydrogénations plus rapides que $RhCl[P(C_6H_5)_3]_3$, qui soient moins sensibles à l'oxygène en solution que ce dernier, dont la sélectivité puisse être encore meilleure que celle offerte par le tris (triphénylphosphine) chlororhodium (I)

Cependant, le mode de préparation des complexes du type $RhClL_3$, valable dans le cas de la triphénylphosphine, c'est à dire la réduction directe d'un rhodium (III) en un rhodium (I), se révélant inefficace pour la plupart des autres coordinats utilisés, nous avons adopté un mode de préparation des complexes catalytiques par substitution de l'éthylène

du complexe $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_4$ dans lequel le rhodium a déjà la valence 1.

Les catalyseurs n'ont pas été isolés à ce stade de l'étude. Nous avons étudié tout d'abord l'action de l'espèce catalytique RhClL_2 (S) obtenue en solution, par la réaction :



et ensuite l'influence d'un excès de phosphine, qui peut dans certains cas, comme nous le verrons, s'avérer très utile sur la vitesse d'hydrogénation.

Techniques Opératoires

Nous allons examiner la préparation du tétraéthylène $\mu\mu'$ dichlorodirhodium, la formation du complexe catalytique, les méthodes de synthèse des dérivés phosphinés utilisés et enfin l'appareillage d'hydrogénation homogène.

II.1 Préparation du tétraéthylène $\mu\mu'$ dichlorodirhodium.

Nous avons préparé ce complexe d'après la méthode indiquée par CRAMER [45] : réduction du trichlorure de rhodium trihydraté par l'éthylène à la température ambiante. Le trichlorure de rhodium trihydraté est pesé et mis dans un ballon que l'on purge par un courant d'argon. On introduit ensuite du méthanol dégazé et saturé en argon, et de l'eau distillée dans les proportions données par CRAMER. On agite de façon à avoir une solution rouge homogène. On cesse l'agitation et on fait buller l'éthylène (pureté S) dans la solution par l'intermédiaire d'un capillaire en téflon. Le bullage de l'éthylène doit être assez lent.

Si toutes les conditions précédentes sont réunies, des cristaux rouges commencent à se former après une heure de bullage. Après sept heures, on filtre la solution et on sèche les cristaux rouges sous courant d'éthylène. Ces cristaux sont ensuite conservés sous éthylène à 0° C. L'analyse élémentaire correspond à la formule $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_4$.

Si le bullage de l'éthylène est trop rapide et si l'on agite la solution, la formation du complexe éthylénique peut être plus lente, et l'on obtient une poudre de couleur orangée ou même jaune dont l'analyse élémentaire est toutefois compatible avec la formule proposée. Il faut faire attention de ne pas introduire l'éthylène avec une aiguille en acier car celle-ci est alors rongée lors de la réaction par l'acide chlorhydrique formé, et des particules de métal se trouve alors mêlées au complexe oléfinique.

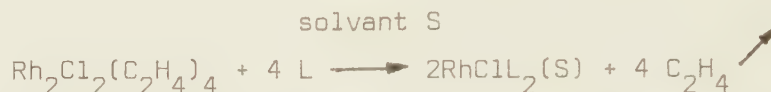
II.2 Formation du complexe catalytique

Selon WILKINSON la véritable espèce catalytique lorsqu'on utilise la triphénylphosphine comme coordinat (L) est RhClL_2 (S), (S désignant une molécule de solvant), RhClL_3 se dissociant en solution suivant

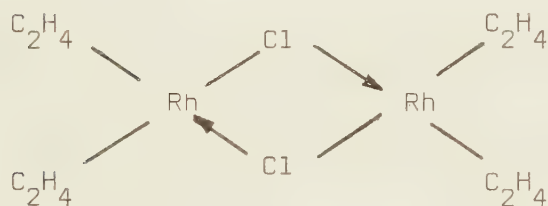
l'équilibre $\text{RhClL}_3 \xrightleftharpoons{\text{S}} \text{RhClL}_2(\text{S}) + \text{L}$. Cet équilibre est fortement déplacé vers la droite comme l'indique la mesure du poids moléculaire (36). L'élimination de la triphénylphosphine dissociée du rhodium par de faibles quantités d'oxygène conduit à la limite à l'espèce $\text{RhClL}_2(\text{S})$ uniquement (46).

Afin de travailler dans cette condition idéale qui permet de supprimer comme paramètre la constante de l'équilibre de dissociation, nous avons formé en premier lieu le complexe $\text{RhClL}_2(\text{S})$ par action du coordinat L sur

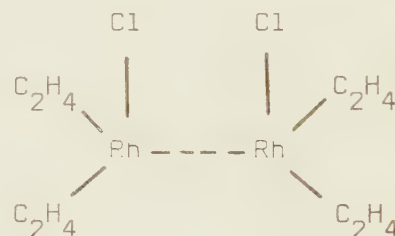
$\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_4$ en solution, l'éthylène étant substitué selon la réaction suivante :



La structure du tétraéthylène $\mu\mu'$ dichlorodirhodium n'est pas connue avec sûreté. Deux configurations sont probables : dans la première (a), les deux atomes de rhodium se trouvent reliés par l'intermédiaire de deux ponts chlore, dans la seconde (b), on admet qu'il existe une liaison métal-métal, assez faible cependant.



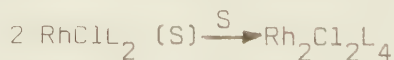
(a)



(b)

Pour ce qui suit, nous admettrons que la substitution de l'éthylène par le coordinat a lieu avec la coupure du dimère éthylénique pour donner deux espèces solvatées $\text{RhClL}_2(\text{S})$.

Mais une partie du complexe $\text{RhClL}_2(\text{S})$ peut être rendue inactive par suite de sa dimérisation surtout aux concentrations élevées en rhodium :



Du point de vue expérimental, à 0,1 millimole de $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_4$ introduit dans un ballon que l'on purge par un courant d'argon, on ajoute une solution benzénique de phosphine (ou une solution de phosphine dans le styrène), les dérivés phosphorés utilisés étant en général suffisamment solubles dans les solvants benzéniques. Pour une addition de 0,4 millimole de phosphine, on observe le dégagement de 0,4 millimole d'éthylène.

Pour tester le composé en hydrogénation on additionne alors 20 cm³ ou 16 cm³ de styrène saturé en argon et fraîchement distillé sur hydrure de

calcium, puis l'on injecte à l'abri de l'air la solution complète dans le réacteur d'hydrogénation.

II.3 Synthèse des dérivés du phosphore trivalent utilisés comme coordénats

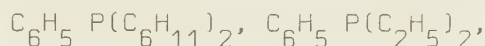
Ce sont des dérivés du phosphore du type $P(X, Y, Z)$ où X, Y, Z peuvent être un radical alkyle ou aryle, un radical amine secondaire, un radical éthoxy, et des diphosphines présentant deux phosphores reliés par une chaîne hydrocarbonnée ou par une diamine secondaire comme la pipérazine ou la NN' diméthyléthylènediamine.

II.3.1. Dérivés phosphorés possédant un seul atome de phosphore

a) Phosphines présentant uniquement des liaisons P-C :

Nous avons utilisé principalement des alkyphénylphosphines du type $(C_6H_5)_x PR_y$ où R représente un radical alcoyle ou alkyle avec $x + y = 3$.

Les phosphines obtenues pour $x = 1$ et $x = 2$, par exemple :



ont été synthétisées au laboratoire d'après la méthode indiquée par la littérature (47). Les trialkylphosphines dont nous nous sommes servis sont, soit de provenance commerciale comme la tricyclohexylphosphine, soit synthétisées au laboratoire comme la tris-βcyanoéthylphosphine (48).

En dehors de ces phosphines nous avons également employé un dérivé du phosphore trivalent présentant trois liaisons P-C : une phénylphos-

phorinane $C_6H_5-P \begin{array}{l} \diagup CH_2-CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2-CH_2 \diagup \end{array} CH_2$ synthétisée au laboratoire de polymérisation de l'I.F.P.

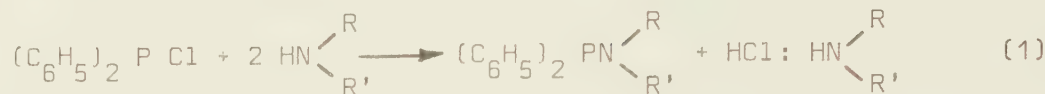
b) Deux dérivés phosphorés présentant une liaison P-O-C :



c) Des phosphines tertiaires possédant une, deux ou trois liaisons P-N-C

Ce sont les mono, les di et les trisaminophosphines. Les complexes du rhodium obtenus avec ces phosphines et l'étude de leurs propriétés catalytiques en hydrogénation forment le principal objet de notre travail.

- Les aminodiphénylphosphines $\left((C_6H_5)_2 P \left(N \begin{smallmatrix} R \\ R' \end{smallmatrix} \right) \right)$ ont été préparées en réalisant la réaction suivante :



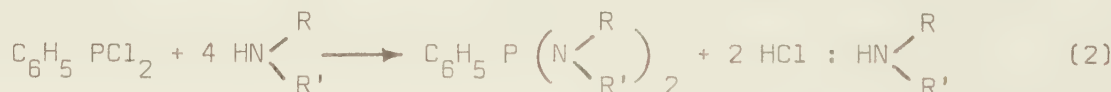
Nous avons ainsi synthétisé la pipéridinodiphénylphosphine, la morpholinodiphénylphosphine et l'héxaméthylèneiminodiphénylphosphine en suivant le mode de préparation indiqué par SISLER et SMITH (49). Le principe de la réaction (1) nous a permis d'obtenir les phosphines suivantes qui ne sont pas décrites dans la littérature :

- La tétraéthylène iminodiphénylphosphine liquide PE 150°C à 0,17 mm/Hg
- La diisopropylaminodiphénylphosphine
- L'indolyldiphénylphosphine
- La méthylanilinodiphénylphosphine
- La valerolactamodiphénylphosphine.

Toutes ces phosphines sont solubles dans le benzène sauf l'indolyldiphénylphosphine qui se dissout dans l'alcool éthylique. Dans tous les cas, nous avons utilisé un excès d'amine secondaire pour neutraliser l'acide chlorhydrique formé.

En dehors des aminodiphénylphosphines nous nous sommes également servis de la diéthylaminodiéthylphosphine, de provenance commerciale, qui représente un autre cas de monoaminophosphine.

- Les diaminophénylphosphines $C_6H_5 P \left(N \begin{smallmatrix} R \\ R' \end{smallmatrix} \right)_2$ ont été préparées selon le principe de la réaction suivante :

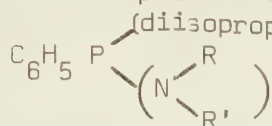


La synthèse de la dipipéridinophénylphosphine est décrite par MICHAELIS (50). Nous avons appliqué les conditions expérimentales indiquées par MICHAELIS en utilisant d'autres amines secondaires. Nous avons ainsi obtenu :

- La dimorpholinophénylphosphine solide PF 103° C recristallisée dans acétone-eau
- La ditétraméthylène iminophénylphosphine liquide PE 122° C à 0,17 mm/Hg
- La dihéxaméthylène iminodiphénylphosphine liquide PE 180°-195° C à 1 mm/Hg.

Avec la diisopropylamine la réaction (2) ne s'effectue pas. Il se forme la diisopropylaminophénylchlorophosphine $C_6H_5 \begin{smallmatrix} \diagup \\ Cl \end{smallmatrix} P - N \left(CH \begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix} \right)_2$ qui peut réagir

avec une amine secondaire peut encombrée pour donner une diaminophénylphosphine du type

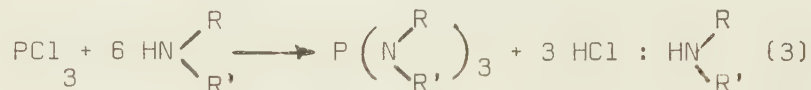


Nous avons ainsi préparé la diisopropylaminopipéridinophénylphosphine. Ce produit est soluble dans le benzène, son PF est 96-97° C.

L'analyse élémentaire (% observé C = 69,67 H = 9,82 N = 9,42, P = 10,7) correspond à la formule indiquée $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{P}$ (% théorique C = 69,8, H = 9,94, N = 9,58, P = 10,62)

Nous avons également utilisé la bisdiéthylaminophénylphosphine et la bisdiméthylaminophénylphosphine dont la préparation est décrite dans la littérature (51).

- Les trisaminophosphines $\left(\text{P} \left[\text{N} \begin{array}{l} \text{R} \\ \text{R}' \end{array} \right]_3\right)$ sont obtenues à partir de PCl_3 par la réaction suivante :



La synthèse de la trispipéridinophosphine est décrite par MICHAELIS et LUXEMBOURG (52).

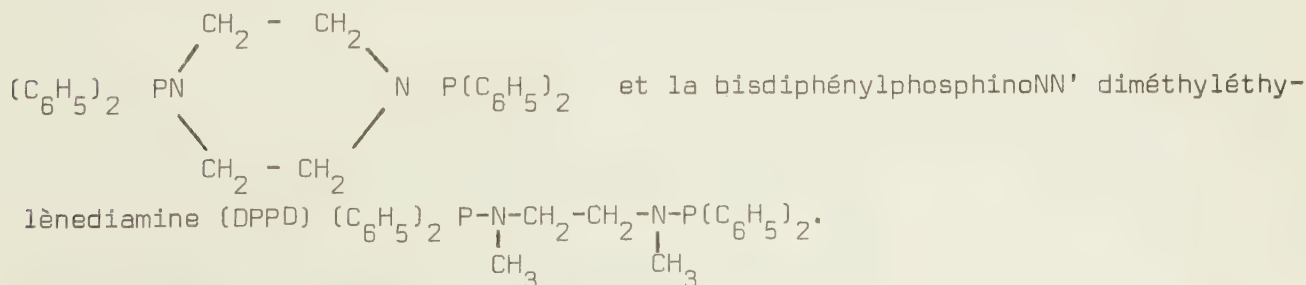
Comme autres composés où le phosphore se trouve trois fois lié à l'azote nous avons employé deux phosphazoamides du type $\text{R-N} = \text{P-NHR}$ avec $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_{11}$ (53)

II.3.2. Diphosphines

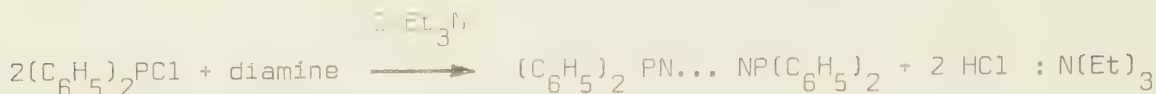
Les diphosphines mises en oeuvre comme coordinats bidentates sont de deux types :

- diphosphines présentant uniquement des liaisons P-C comme la bisdiphénylphosphinoéthane (DPE) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ et la bisdiméthylphosphinoéthane (DMPE) $(\text{CH}_3)_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}(\text{CH}_3)_2$. La synthèse de ces phosphines est décrite (54).

- diphosphines azotées : la bisdiphénylphosphinopipérazine (DPP)



Ces deux phosphines ne sont pas décrites dans la littérature. Nous les avons préparées par la réaction suivante :



Dans le cas de la préparation de la bisdiphénylphosphinopipérazine, la pipérazine est dissoute dans un mélange benzène-dichlorométhane (10 : 1 environ). L'utilisation de quelques cm³ de dichlorométhane permet d'obtenir une solution homogène d'amine. On ajoute à cette solution préparée sous argon la quantité de triéthylamine nécessaire à la neutralisation de l'acide chlorhydrique. On injecte goutte à goutte sur la solution ainsi préparée et maintenue à la température de 10° C la solution de chlorodiphénylphosphine dans le benzène. Quand l'injection est terminée, on poursuit l'agitation à 10° C pendant 1 heure, puis on porte au reflux pendant 1 heure- 1 heure 1/2.

On filtre alors le chlorhydrate de triéthylamine, on évapore le filtrat et on recristallise le produit blanc ainsi obtenu dans le mélange acétone-eau. Le produit possède alors un joint de fusion de 138-141° C, son analyse élémentaire (% observé C = 73,79, H = 6,28, N = 6,20 , P = 13,82) correspond à la formule de la DPP C₂₈H₂₈N₂P₂ (% théorique C = 74 ; H = 6,16; N = 6,16, P = 13,67). Son spectre infra-rouge présente une bande caractéristique de la liaison P-N-C à 955 cm⁻¹.

La préparation de la bisdiphénylphosphino NN' diméthyléthylènediamine ne nécessite pas la présence de dichlorométhane. La neutralisation de l'acide chlorhydrique s'effectue également par la triéthylamine. Le produit blanc obtenu après évaporation du filtrat est recristallisé dans de l'acétone séchée sur tamis et saturée en argon, son point de fusion est de 115-116° C, son spectre infra-rouge présente une bande caractéristique de la liaison P-N-C à 970 cm⁻¹.

Signalons que ces deux phosphines sont stables à l'air..

II.4 Réactions catalytiques d'hydrogénation homogène

La solution catalytique est introduite à l'aide d'une seringue dans un réacteur muni d'un self-sealing. Ce réacteur a été préalablement purgé plusieurs fois en faisant le vide et en introduisant ensuite de l'hydrogène. Ce réacteur possède une double enveloppe extérieure dans laquelle circule de l'eau maintenue à température constante. Un thermo-couple permet de contrôler la température.

La figure (I) reproduit l'appareillage d'hydrogénation à pression constante. Cet appareil fonctionne de la façon suivante :

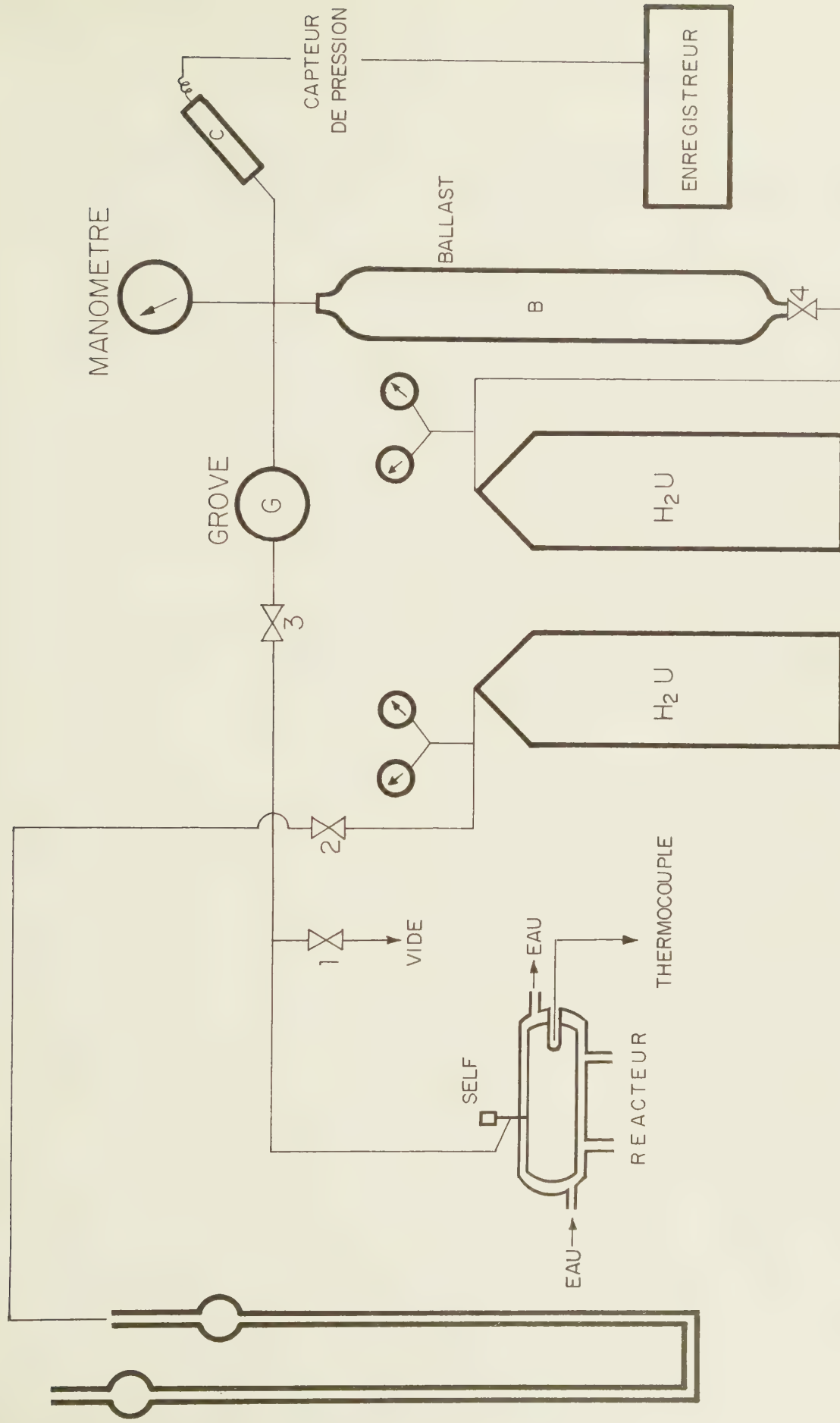


FIGURE 1

HYDROGENATION A PRESSION CONSTANTE

(pression voisine de la pression atmosphérique)

On remplit le ballast (B) à une certaine pression (correspondant au minimum à la quantité d'hydrogène nécessaire à l'hydrogénation que l'on veut effectuer,) le groove (G) débite l'hydrogène à la pression (supérieure à la pression atmosphérique de Δp) à laquelle on veut réaliser l'hydrogénation. Le manomètre à mercure permet de régler la surpression Δp choisie. Un capteur de pression (C) transforme la variation de pression du ballast (c'est à dire le nombre de moles de H_2 consommées) en variation d'intensité électrique par l'intermédiaire d'un pont de Wheastone. Un système d'inscription est solidaire d'un galvanomètre qui suit la variation du courant électrique. Pour toute consommation d'hydrogène, l'enregistreur inscrit une déviation horizontale. On peut de plus, faire défiler le papier sur lequel s'inscrit cette variation à une vitesse que l'on se fixe. On relève ainsi la courbe représentant le nombre de moles de H_2 absorbées à une pression constante, en fonction du temps.

On réalise préalablement l'étalonnage de l'enregistreur. Pour cela on mesure le volume d'hydrogène correspondant à une certaine déviation du spot du galvanomètre. Cette mesure s'effectue à l'aide d'un débitmètre.

Signalons enfin que l'agitation utilisée est suffisamment forte pour qu'elle n'entraîne pas de limitation de la vitesse. D'autre part, la reproductibilité des résultats a été assurée en général à 5 %.

III. INFLUENCE DE LA NATURE DE LA PHOSPHINE SUR LA VITESSE DE L'HYDROGENATION DU STYRENE CATALYSEE PAR LE STYRENE $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_4 + n \text{ phosphine}$

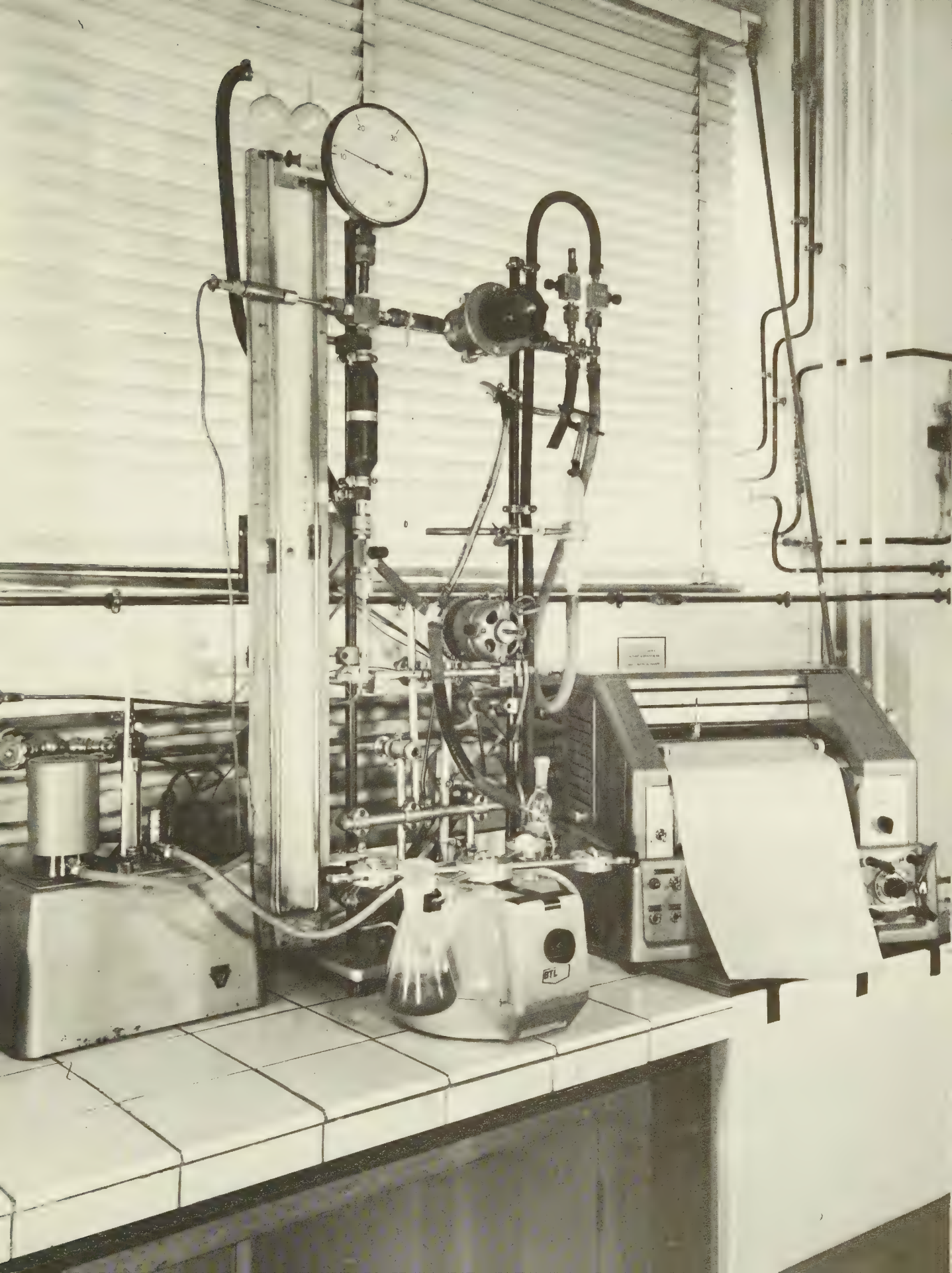
L'objet de ce chapitre concerne principalement l'étude de l'activité catalytique observée en hydrogénation suivant la nature de l'aminophosphine utilisée comme coordinat. Cependant, afin de nous placer dans le contexte plus général des dérivés du phosphore trivalent, nous présentons en premier lieu quelques résultats obtenus avec des phosphines tertiaires (trialkylphosphines, alkylarylphosphines) principalement et d'autres dérivés du phosphore trivalent.

Nous avons choisi le styrène comme substrat car la vitesse de son hydrogénation catalysée par $\text{RhCl}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$ est plus grande qu'avec les autres phosphines (55). De plus, en agissant à la fois comme substrat et comme solvant, les hydrogénations ont été réalisées dans le styrène pur pour la plupart des essais (concentration $8,74 \text{ Ml}^{-1}$). Dans quelques cas, l'hydrogénation a été conduite en présence d'un peu de benzène, utilisé pour dissoudre la phosphine lors de la formation du complexe catalytique (concentration du styrène $7,28 \text{ Ml}^{-1}$ pour le rapport $\frac{\text{P}}{\text{Rh}} = 2$).

La concentration en rhodium pour le rapport $\frac{\text{P}}{\text{Rh}} = 2$ est soit $10 \text{ millimoles l}^{-1}$ (catalyseur dissous dans 20 cm^3 de styrène) soit $8,33 \text{ millimoles l}^{-1}$ (catalyseur dissous dans 4 cm^3 de benzène + 20 cm^3 de styrène). Avec la triphénylphosphine, nous avons effectué des essais avec ces deux concentrations en rhodium.

Il est apparu que les concentrations élevées de rhodium ne permettent pas d'atteindre les vitesses maximales rapportées à la concentration en rhodium par suite de la formation de dimère (36). Cependant, ces concentrations permettent de réduire l'effet des impuretés et surtout de mesurer les vitesses avec certains coordinats de faible activité. Afin d'améliorer la solubilité du catalyseur, nous avons effectué les essais d'hydrogénation à la température de 40° C . La pression d'hydrogène est légèrement supérieure à la pression atmosphérique ($1,1 - 1,2 \text{ atm}$).

Nous avons mesuré la vitesse initiale pour le rapport $\frac{\text{P}}{\text{Rh}} = 2$. Après 5 % de conversion, nous avons arrêté l'agitation et injecté 2 cm^3 de solution de phosphine dans le styrène de façon à avoir le rapport : $\frac{\text{P}}{\text{Rh}} = 3$ pour lequel nous avons mesuré la vitesse d'hydrogénation. Avec les concentrations élevées en styrène que nous avons utilisées, l'ordre est 0 jusqu'à 70 % de conversion environ, la vitesse de l'hydrogénation est alors la pente de la droite enregistrée (fig. 2,3). Dans ces conditions, nous présentons les vitesses absolues et les vitesses relatives à celle mesurée en utilisant la triphénylphosphine comme coordinat pour les rapports $\frac{\text{P}}{\text{Rh}} = 2$ et $\frac{\text{P}}{\text{Rh}} = 3$ dans les tableaux suivants: I - II - et III.



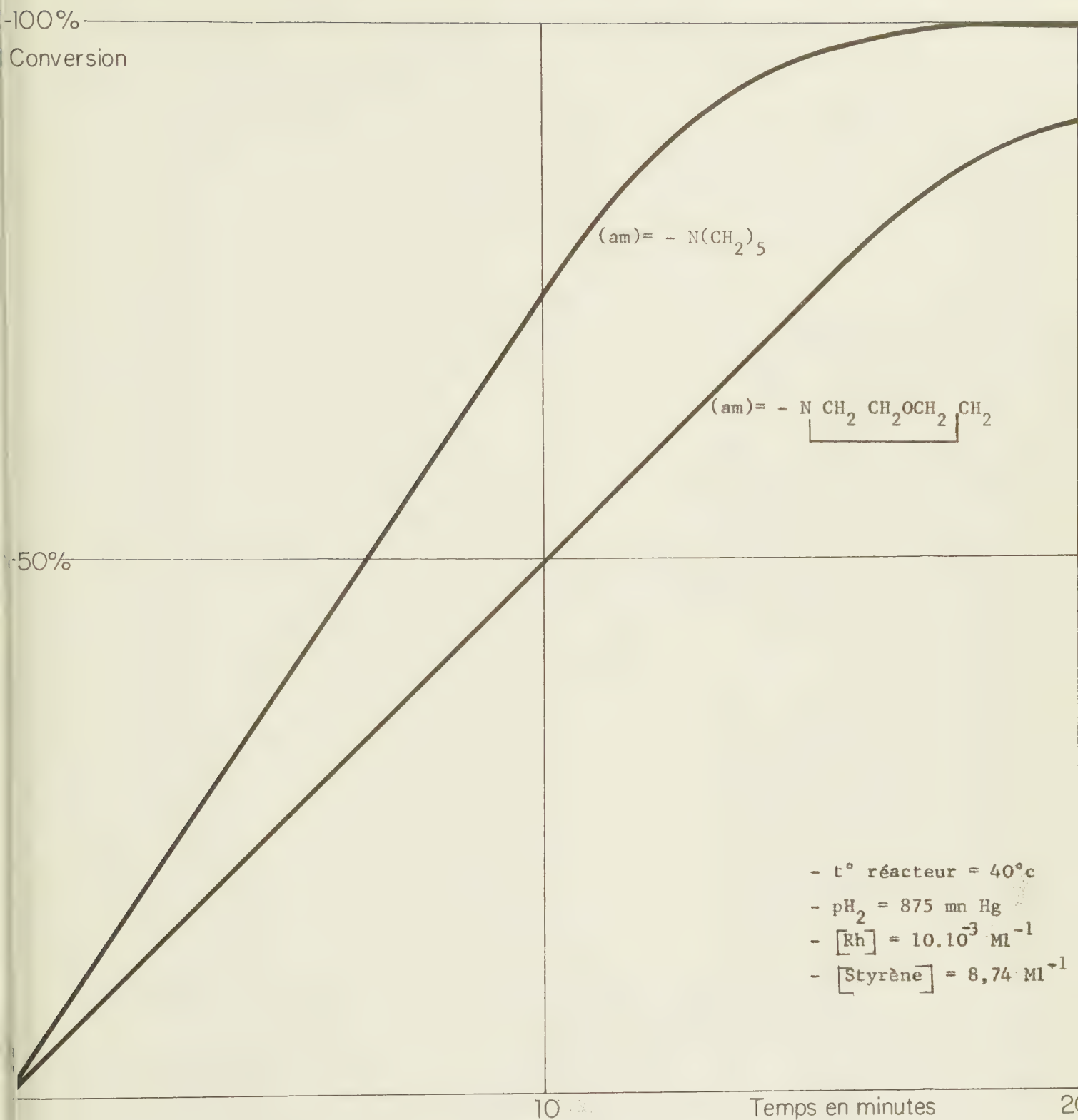


FIGURE 2

HYDROGENATION DU STYRENE

CATALYSEE PAR LE SYSTEME $\text{Rh}_2 \text{Cl}_2 (\text{C}_2 \text{H}_4)_4 + 4 \text{C}_6 \text{H}_5 \text{P} (\text{am})_2$

HYDROGENATION DU STYRENE

CATALYSEE PAR LE SYSTEME $\text{Rh}_2 \text{Cl}_2 (\text{C}_2 \text{H}_4)_4 + n \text{C}_6 \text{H}_5 \text{P} (\text{N} \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{O} \text{CH}_2 \text{CH}_2)_2$

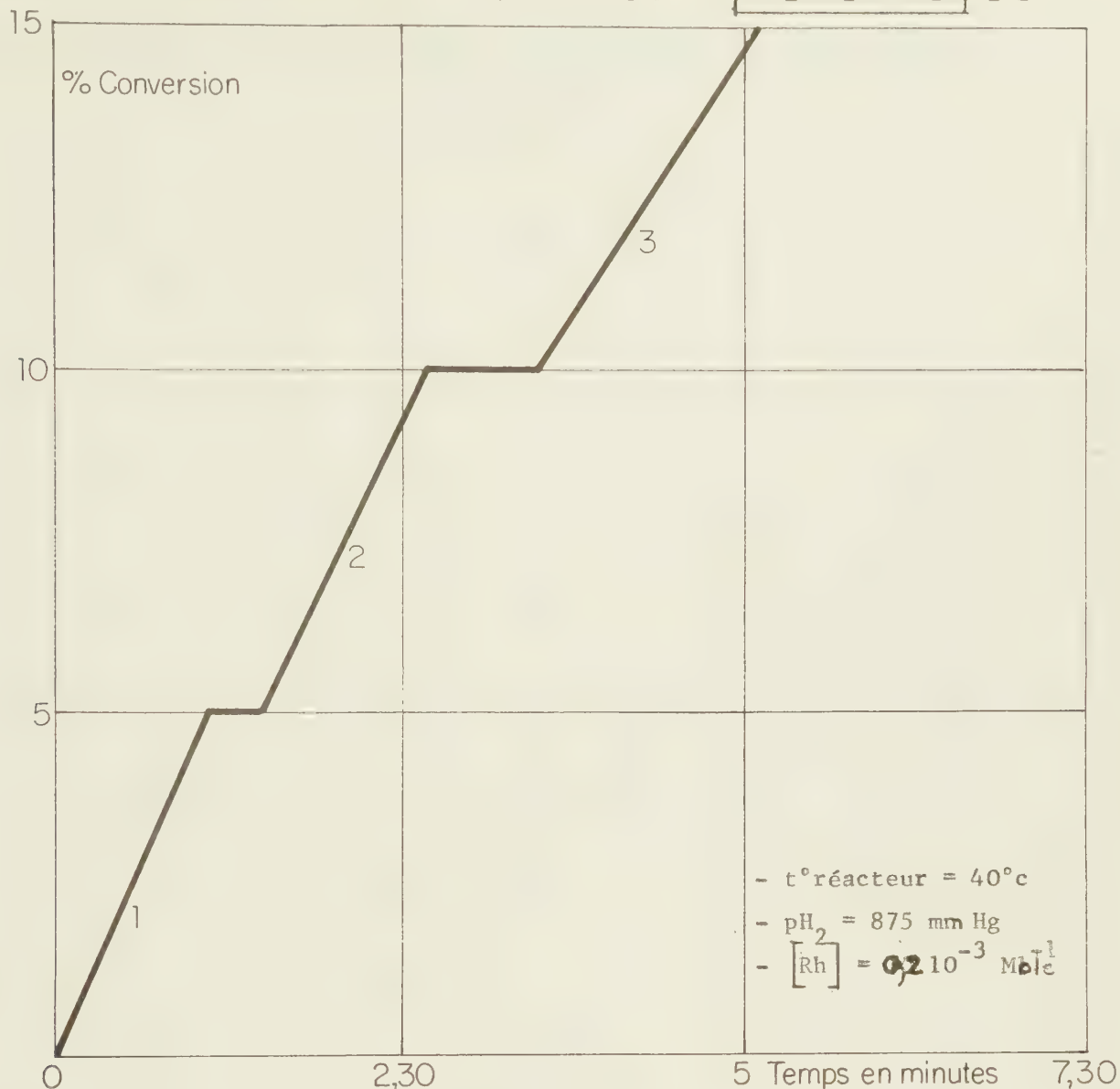


FIGURE 3

1 - 20 cm^3 de Styrene + 4 cm^3 de Benzene $\frac{\text{P}}{\text{Rh}} = 2 - [\text{Rh}] = 8,33 \text{ mM l}^{-1}$

2 - Injection de 2 cm^3 de solution de $\text{C}_6 \text{H}_5 \text{P} (\text{N} \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{O} \text{CH}_2 \text{CH}_2)_2$
 dans le styrene $\frac{\text{P}}{\text{Rh}} = 2,5 - [\text{Rh}] = 5 \text{ mM l}^{-1}$

3 - Nouvelle injection de 2 cm^3 de solution de $\text{C}_6 \text{H}_5 \text{P} (\text{N} \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{O} \text{CH}_2 \text{CH}_2)_2$
 dans le styrene $\frac{\text{P}}{\text{Rh}} = 3 - [\text{Rh}] = 7,6 \text{ mM l}^{-1}$

TABLEAU I

Utilisation de coordénats monophosphorés présentant uniquement des liaisons P-C ou P-O-C

Coordénat	Vitesse en Moles $H_2 l^{-1} mn^{-1}$ pour $pH_2 = 875 \text{ mmHg}$		$\frac{V}{VPPH_3}$ pour $\frac{P}{Rh} = 2$
	$\frac{P}{Rh} = 2$	$\frac{P}{Rh} = 3$	
1) Diphénylcyclohexylphosphine a)	0,52	0,155	1,04
2) Triphénylphosphine a) b)	0,500 0,740	0,350 -	1 1
3) Phényldicyclohexylphosphine a)	0,1235	0,214	0,247
4) Tricyclohexylphosphine b)	0,0256	0,0157	0,0346
5) Tri- <i>o</i> -tolylphosphine a)	-	0,02	-
6) Trithienylphosphine a)	0,083	-	0,0166
7) Tri- β -cyanoéthylphosphine a)	0,0028	0,0026	0,0056
8) Phényldiisobutylphosphine a)	0,0222	-	0,0444
9) Diphénylbenzoylphosphine a)	0,018	0,0158	0,036
10) Phénylphosphorinane b)	0,0344	0,0194	0,0465
11) Diphénylméthoxyphosphine b)	0,066	0	0,0893
12) Diphénylphénoxyphosphine b)	0,015	0	0,0203
13) Triphénylphosphite c)	0	0	0
14) Triméthylphosphite d)	0	0	0
15) Triéthylphosphite d)	0	0	0

a) complexe catalytique dissous dans 20 cm^3 de styrène + 4 cm^3 de benzène pour $\frac{P}{Rh} = 2$ ($[Rh] = 8,33 \text{ mMole l}^{-1}$
 $[Rh] = 0,763 \text{ mMole l}^{-1}$ pour $\frac{P}{Rh} = 3$)

b) complexe catalytique dissous dans 20 cm^3 de styrène pour $\frac{P}{Rh} = 2$ ($[Rh] = 10 \text{ mMole l}^{-1}$ et $[Rh] = 0,909 \text{ mMole l}^{-1}$
pour $\frac{P}{Rh} = 3$)

c) voir référence (36)

d) voir référence (57)

Tableau II

Utilisation d'aminophosphines et de phosphazoamides comme coordnat

Coordinat	Vitesses en moles H_2 l ⁻¹ mn ⁻¹ pour $pH_2 = 875$ mmHg		$\frac{V}{[P(C_6H_5)_3]}$ pour $\frac{P}{Rh} = 2$
	$\frac{P}{Rh}$	$\frac{P}{Rh} = 2$	
1) $C_6H_5 P [N(CH_2)_5]_2$ a)	1,40	1,40	2,14
2) $C_6H_5 P [N(CH_2)_4]_2$ b)	1,31	0,833	1,77
3) $C_6H_5 P [N(CH_2CH_2OCH_2CH_2)_2]_2$ a)	0,845	0,845	1,83
4) $C_6H_5 P [N(CH_2)_3]_2$ b)	0,800	1,752	1,175
5) $C_6H_5 P [N(CH_2)_6]_2$ b)	0,916	0,834	1,24
6) $C_6H_5 P [N(C_2H_5)_2]_2$ b)	0,790	0,760	1,07
7) $(C_6H_5)_2 P N(CH_2)_5$ a) b)	0,500 0,740	1,350 -	1 1
8) $C_6H_5 P \left(N(CH_2)_5 \right)_2$ b)	0,045	0,045	1,0609
9) $[C_6H_5]_2 P N(CH_2)_5$ a)	0,775	0,563	1,55
10) $[C_6H_5]_2 P N(CH_2)_4$ b)	0,902	0,512	1,33
11) $[C_6H_5]_2 P [N(CH_2CH_2OCH_2CH_2)_2]_2$ a)	0,578	0,517	1,118
12) $[C_6H_5]_2 P N \left(CH(CH_3)_2 \right)_2$ b)	0,0515	0,0633	0,0695
13) $(C_6H_5)_2 P N \left(\text{cyclohexyl} \right)_2$ c)	0,0195	0,0349	0,0264
14) $(C_6H_5)_2 P-N-C_6H_5$ b)	0,0192	0	0,0260
15) $[C_6H_5]_2 P [N(CH_2CH_2CH_2CO)]_2$ b)	0	0	0
16) $[C_6H_5]_2 PNH [C-CH-CH-CH-N]_2$ b)	0	0	0
17) $[C_6H_5]_2 P N(CH_2)_3$ a)	-	0,04	-
18) $[C_6H_5]_2 P N(CH_2)_3$ a)	0,021	0,053	0,052
19) $[C_6H_5]_2 P N(CH_2)_3$ a)	0,11	-	0,274
20) $(C_2H_5)_2 P-NH-C_6H_5$ a)	0,014	0,001	0,83
21) $[C_6H_5]_2 N=P-NH(C_6H_5)$ b)	0,005	0,005	0,007
22) $[C_6H_{11}]_2 N=P-NH(C_6H_{11})$ b)	0	0	0

a) et b) voir tableau I

c) complexe catalytique dissous dans 20 cc de styrène + 4 cc de C_2H_5OH pour $\frac{P}{Rh} = 2$ ($[Rh] = 0,833 \text{ mMole l}^{-1}$).d) $\frac{P}{Rh} = 3,5$

TABLEAU III

Résultats obtenus lorsque l'on utilise des diphosphines comme coordinats, bidentates. Le rapport $\frac{P}{Rh}$ représente le nombre d'atomes de phosphore par atome de rhodium.

Diphosphine	Vitesse en moles $H_2 \cdot l^{-1} \cdot mn^{-1}$			$\frac{V}{VPPH_3}$ pour $\frac{P}{Rh} = 2$
	$\frac{P}{Rh} = 2$	$\frac{P}{Rh} = 3$	$\frac{P}{Rh} = 4$	
I $(C_6H_5)_2 PCH_2CH_2 P(C_6H_5)_2$	0	0	0	0
II $(CH_3)_2 PCH_2CH_2 P(CH_3)_2$	0,072 a)	0,368 b)	0 c)	0,096
III $(C_6H_5)_2 P-N \begin{array}{c} \diagup CH_2 - CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2 - CH_2 \diagup \end{array} N-P(C_6H_5)_2$ a)	0,319	0,371 d)	0,012	0,426
IV $(C_6H_5)_2 P \begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array} N-CH_2 - CH_2 - N \begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array} P(C_6H_5)_2$	0,02	0,001 b)		0,026
V $P(C_6H_5)_3$	0,750			1

a) Complexe catalytique préparé pour le rapport $\frac{P}{Rh} = 2$ (diphosphine/rhodium = 1) dans 20 cm³ de styrène (Rh = 10 m Mole l⁻¹).

Dans le cas de la diphosphine III (D.P.P) nous avons effectué trois essais en préparant chaque fois la solution catalytique avec 20 cm³ de styrène en utilisant la même concentration en rhodium (10 m M l⁻¹). Avec les autres diphosphines nous avons effectué une mesure de vitesse pour $\frac{P}{Rh} = 2$ portant sur 5% de conversion environ, puis nous avons injecté 2 cm³ de la solution de phosphine dans le styrène de façon à avoir le rapport : $\frac{P}{Rh} = 3$ (b) et à nouveau 2 cm³ pour ouvrir le rapport $\frac{P}{Rh} = 4$ (c). En opérant de cette façon, on peut considérer que la concentration en oléfine reste pratiquement constante pour les différentes valeurs du rapport $\frac{P}{Rh}$, la concentration en rhodium variant entre 10 millimoles l⁻¹ ($\frac{P}{Rh} = 2$) et 8,33 millimoles l⁻¹ ($\frac{P}{Rh} = 4$), l'ordre par rapport au rhodium étant inférieur à 1, comme nous le verrons, les chiffres indiqués sont très proches de la réalité et on peut ainsi connaître l'effet inhibiteur d'un excès de phosphine en préparant une seule solution catalytique.

b) Volume de la solution = 22 cm³, [Rh] = 9,09 millimoles l⁻¹.

c) La vitesse initiale est nulle, elle croît ensuite pour atteindre la valeur maximale de 0,145 Mole H₂ l⁻¹ mn⁻¹, [Rh] = 8,33 millimoles l⁻¹.

d) La vitesse initiale est nulle, elle croît jusqu'à la valeur maximale de 0,371 Mole H₂ l⁻¹ mn⁻¹.

Interprétation des résultats.

La vitesse d'hydrogénation catalysée par le système $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_4 + n$ phosphine est en général la plus grande lorsque le rapport $\frac{P}{\text{Rh}}$ est égal à 2. Ceci semble indiquer que l'espèce catalytique est RhClL_2 (S) ou RhCl (diphosphine) (S) quel que soit le coordina(L); la présence d'une troisième mole de dérivé phosphoré diminue l'activité par suite de l'équilibre $\text{RhClL}_2(\text{S}) + \text{L}^{-\text{S}} \rightleftharpoons \text{RhClL}_3$.

Nous allons en premier lieu examiner l'influence de la nature du coordina(L) sur la réaction catalysée par le système $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_4 + 4 \text{L}$ (c'est-à-dire RhClL_2 (S) + dimère $\text{Rh}_2\text{Cl}_2\text{L}_4$) ainsi que les relations qui peuvent exister entre l'activité catalytique de ce système et les différentes propriétés du coordina(L).

Nous présenterons ensuite l'influence d'un excès de phosphine tel, que le rapport $\frac{P}{\text{Rh}}$ soit supérieur à 3, sur la vitesse d'hydrogénation, principalement dans le cas des aminophosphines et les renseignements que l'on peut en déduire concernant l'équilibre $\text{RhClL}_2 + \text{L} \rightleftharpoons \text{RhClL}_3$.

Nous examinerons enfin l'utilisation des diphosphines comme coordina(L).

III.1 Influence générale de la nature de la phosphine sur la vitesse d'hydrogénation.

Des résultats différents ont été obtenus suivant que le coordina(L) phosphoré utilisé possède uniquement des liaisons P-C, ou des liaisons P-O-C et P-C ou enfin des liaisons P-N-C et P-C.

III.1.1 Coordina(L) présentant des liaisons P-C et P-O-C

La vitesse d'hydrogénation mesurée en utilisant comme coordina(L) les alkylarylphosphines du type $(\text{C}_6\text{H}_5)_x\text{PR}_y$ avec $x + y = 3$ varie dans le sens $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PR} > \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 > \text{C}_6\text{H}_5\text{PR}_2 > \text{PR}_3$ avec R = radical cyclohexyle et le rapport $\frac{P}{\text{Rh}} = 2$. Un même ordre de variation de vitesse a été obtenu par WILKINSON et Coll. (56) avec le radical éthyle et le même rapport $\frac{P}{\text{Rh}}$. Cette variation semble liée à un compromis entre la basicité de la phosphine et la présence de groupes phényles qui agissent comme "puits électroniques" dans lesquels les charges négatives et positives peuvent se délocaliser quand l'ion métallique est dans un état critique. La substitution des radicaux phényles de la triphénylphosphine par des radicaux alkyles augmente la basicité de la phosphine. La densité électronique du métal se trouve ainsi accrue, la faculté d'activer l'hydrogène devient meilleure et la vitesse d'hydrogénation est plus grande. Cependant, si le nombre des groupes phényles devient trop petit, la phosphine ne permet plus la délocalisation de l'ion métallique, le passage du rhodium (I) au rhodium (III) et réversiblement. C'est ainsi que selon WILKINSON et coll. (56) l'étape limitative de la vitesse devient le transfert des atomes d'hydrogène dans l'espèce dihydride de l'oléfine.

Prenons l'exemple de la substitution d'un groupe phényle par un groupe éthyle. C'est ainsi que HENDERSON et STREULI (57) attribuent à $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ un pka de 2,73, la basicité de la diéthylphénylphosphine calculée par la corrélation que ces auteurs ont présentée pour les phosphines tertiaires (pka = 7,85-2,67 $\Sigma\sigma^*$) correspond à un pka de 4,89. La facilité d'activer l'hydrogène est ainsi plus ./...

grande qu'avec la triphénylphosphine, alors que la possibilité de délocalisation électronique due aux groupes phényles n'est réduite que d'un tiers ; l'activité catalytique de l'espèce RhClL_2 (S) en l'absence d'un excès de phosphine devient alors meilleure. Si l'on substitue deux groupes phényles par deux radicaux éthyles ($x/y = 1/2$) on obtient la diéthylphénylphosphine encore plus basique ($\text{pK}_a = 6,23$) mais dont la faculté de délocalisation électronique de l'ion métallique n'est plus que le tiers de celle de la triphénylphosphine. Par suite, les atomes d'hydrogène sont plus fortement liés au métal, le transfert à l'oléfine est moins facile et la vitesse d'hydrogénation est plus faible que celle observée avec la triphénylphosphine utilisée comme coordinat.

On peut expliquer ainsi la faible activité catalytique observée avec la phénylphosphorinane.

La tris- β -cyanoéthylphosphine a une basicité ($\text{pK}_a = 1,36$) inférieure à celle de la triphénylphosphine ($\text{pK}_a = 2,73$), de plus, les groupes cyanoéthyles ne permettent pas une délocalisation électronique de l'ion métallique comme c'est le cas pour les phényles de la triphénylphosphine. On peut expliquer par ces deux raisons la faible activité catalytique du complexe formé avec la tris- β -cyanoéthylphosphine. Le remplacement d'un phényle de triphénylphosphine par un radical benzoyl diminue la vitesse d'un facteur trente environ, on peut tenter d'interpréter ce phénomène par le fait que la diphenylbenzoylphosphine a une basicité plus faible que la triphénylphosphine et qu'ainsi le complexe RhClL_2 (S) correspondant active moins bien l'hydrogène. Cependant on ne peut exclure la possibilité d'une liaison $\text{Rh}\dots\text{O}=\text{C}$ qui diminuerait l'activité catalytique. L'existence d'une liaison analogue $\text{Rh}\dots\text{CH}_3$, cette fois, a été mise en évidence dans les complexes du rhodium avec la triorthotolylphosphine(58). Cette liaison permet de rendre compte, en partie, de la faible vitesse d'hydrogénation observée avec cette phosphine. Mais dans le cas de la triorthotolylphosphine on peut penser que la présence des groupes CH_3 en ortho gêne l'approche du rhodium central et par là même contribue à diminuer l'activité catalytique.

C'est vraisemblablement aussi pour raison d'encombrement stérique que l'on observe une faible vitesse d'hydrogénation avec la phényldiisobutylphosphine.

L'activité catalytique nulle, observée dans le cas des phosphites, semble être due principalement à la basicité très faible qu'elles présentent, au grand pouvoir accepteur qu'elles ont par rapport à la triphénylphosphine (36) et qui rend les complexes du type RhClL_2 (S) incapable d'activer l'hydrogène. La substitution d'un groupe phényle de la triphénylphosphine par un groupe méthoxy abaisse le pouvoir catalytique d'un facteur supérieur à 10, et par un groupe phénoxy d'un facteur 30 environ.

Ainsi une augmentation du pouvoir π accepteur de la phosphine créé par la substitution d'un groupe phényle par un radical OCH_3 , OC_6H_5 est un facteur défavorable. Le pouvoir π accepteur varie de la façon suivante :



c'est-à-dire dans le sens inverse du pouvoir catalytique observé.

WILKINSON et COLL (36) expliquent la facilité de formation de $\text{RhCl}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ par la gêne stérique qui existe dans $\text{RhCl}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$. L'encombrement stérique étant faible dans $\text{RhCl}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_3$, ce complexe ne se dissocie pas et ne présente pas d'activité catalytique.

Ce facteur stérique peut rendre compte en partie de l'activité nulle obtenue avec $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{OCH}_3)$ et $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)$ pour le rapport $\frac{\text{P}}{\text{Rh}} = 3$.

La vitesse d'hydrogénation mesurée avec les alkylphénylphosphines pour le rapport $\frac{\text{P}}{\text{Rh}} = 3$ est plus faible que celle observée en utilisant la triphénylphosphine comme coordinat. L'espèce dihydrido $\text{RhCl H}_2\text{L}_2$ réagirait sur la phosphine en excès pour donner le complexe non dissocié $\text{RhCl H}_2\text{L}_3$ comme le montre la mesure du poids moléculaire du complexe $\text{RhCl}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)]_3$ en solution dans le benzène en présence d'hydrogène. Le complexe octaédrique $\text{RhCl H}_2\text{L}_3$, hexacoordiné ne possède plus de site de coordination vacant et par là même aucune activité catalytique.

Selon WILKINSON et coll. (56) plus grande est la basicité de la phosphine, plus probable est la réassociation dans un état d'oxydation élevé et ainsi on peut s'attendre à ce que les complexes avec les alkylphosphines se réassocient à une plus grande échelle que les complexes avec les arylphosphines.

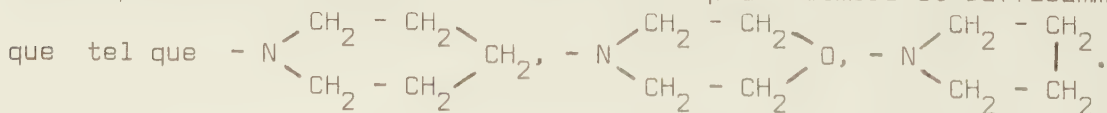
III.1.2. Coordinats présentant une ou plusieurs liaisons P-N-C.

Dans le tableau II nous avons présenté les vitesses d'hydrogénation obtenues avec des coordinats que nous avons utilisés pour la première fois dans la formation de complexes du rhodium (I) : les aminophosphines.

Nous constatons que l'activité catalytique varie de la façon suivante :



(am) représente un radical amine secondaire peu encombré et suffisamment basique tel que



La vitesse d'hydrogénation mesurée est presque doublée pour la dipipéridinophénylphosphine et la dimorpholinophénylphosphine par rapport aux aminodiphénylphosphines correspondantes. Cependant, avec l'hexaméthylèneiminodiphénylphosphine, l'activité catalytique est supérieure à celle que l'on observe avec la dihexaméthylèneiminophénylphosphine. Toutefois la substitution d'un ou deux groupes phényles de la triphénylphosphine par les radicaux de la pipéridine, morpholine, diéthylamine, diméthylamine, ditétraméthylèneimine, dihexaméthylèneimine donne des aminophosphines pour lesquelles on observe des vitesses d'hydrogénation supérieures à celle mesurée avec la triphénylphosphine dans les mêmes conditions.

On peut penser que l'augmentation d'activité catalytique observée quand on substitue un et surtout deux phényles de la triphénylphosphine par un ou deux radicaux amines relève de la même interprétation que celle que nous avons présentée dans le cas des alkyldiphénylphosphines : la basicité des aminophosphines se trouve accrue par rapport à celle de la triphénylphosphine par le transfert du doublet d'électrons de l'azote qui viennent occuper les orbitales d libres du phosphore. Cette augmentation de la basicité est un facteur favorable pour l'activation de l'hydrogène, cependant la présence d'un radical phényle au minimum est nécessaire pour permettre une action catalytique. L'activité hydrogénante maximale observée pour la substitution de deux groupes phényles par deux radicaux amines basiques correspond vraisemblablement à ce compromis entre la basicité de la phosphine favorisée par la présence des radicaux amines, et le pouvoir de délocalisation électronique que confèrent les groupes phényles de la phosphine. En l'absence de groupes phényles, l'activité catalytique devient faible : c'est ce que nous avons remarqué avec les trisaminophosphines et les phosphazoamides avec lesquelles la vitesse d'hydrogénation est nulle ou très faible.

Cependant il faut reconnaître que les raisons que nous venons de présenter ne permettent pas d'expliquer l'action hydrogénante six fois plus grande de la diéthylaminodiéthylphosphine comparée à la phényldiéthylphosphine.

Les aminophosphines obtenues à partir d'amines peu basiques (valérolactame, indole, méthylaniline, 2-aminopyridine) ne permettent qu'une faible activité catalytique : quarante fois plus petite environ que celle mesurée avec la triphénylphosphine, dans le cas de l'indole et de la méthylaniline, nulle avec les autres phosphines.

La basicité de l'amine de départ semble ainsi jouer un rôle important. Aussi il nous a paru intéressant de représenter (fig. 4) la variation d'activité catalytique des complexes obtenus avec des aminodiphénylphosphines possédant une gêne stérique voisine, en fonction de la basicité des amines correspondantes.

La basicité de l'amine n'est cependant pas le seul facteur qui influe sur la vitesse d'hydrogénation. La présence de certains groupes fonctionnels sur l'amine est importante également. C'est ainsi que la présence d'un radical pyridine voisin du phosphore n'est pas favorable, l'activité hydrogénante observée avec la 2-aminopyridinodiphénylphosphine est nulle. Il est probable qu'il se forme en dehors de la liaison Rh - P, une liaison Rh ... N  qui stabilise à

un degré trop important le complexe. Dans le cas de la valérolactamodiphénylphosphine la possibilité d'une liaison $Rh \dots O = C$ peut être l'une des raisons de faible activité observée, en dehors de la faible basicité de la valérolactame. L'indolediphénylphosphine présente un certain encombrement qui peut gêner l'approche de l'hydrogène et surtout de l'oléfine, et rendre compte de la faible vitesse d'hydrogénation observée.

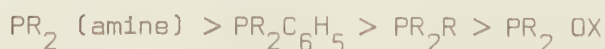
Ainsi en dehors du caractère électronique de l'aminophosphine, les facteurs stériques sont eux aussi très importants. La substitution d'un radical pipéridine ($pK_a = 2,8$) de la dipipéridinophénylphosphine par un radical diisopropylamine ($pK_a = 1,95$) fait baisser la vitesse d'hydrogénation d'un facteur cinquante environ. L'encombrement de la diisopropylamine produit un effet défavorable nettement prépondérant sur la basicité de l'amine. Ainsi la diisopropylaminodiphénylphosphine a une activité catalytique quinze fois plus faible que la triphénylphosphine.

En résumé la substitution d'un groupe phényle de la triphénylphosphine par un radical alkyle peu encombré et surtout par un radical amine secondaire relativement basique telle que la pipéridine ou la morpholine réhausse l'activité catalytique par rapport à la triphénylphosphine. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec les diaminophénylphosphines.

Par contre la présence de groupes éthoxy ($O-CH_3$, $O-CH_6$, etc.) liés au phosphore est défavorable. De même l'action hydrogénante observée avec des aminophosphines obtenues à partir d'amines peu basiques, possédant certains groupes fonctionnels, ou présentant un certain encombrement est faible ou nulle.

Les trisaminophosphines, les trialkylphosphines, les phosphites ne permettent qu'une faible activité catalytique, en général dans l'ordre $P(am)_3 > PR_3 > P(OX)_3$ X = radical alkyle ou aryle. Le groupe phényle des dialkylphénylphosphines peut être remplacé avantageusement par un radical amine secondaire par exemple celui de la diéthylamine.

Les résultats obtenus permettent d'établir les règles de variation de l'activité catalytique suivant la nature de la phosphine :



(amine) représente un radical amine suffisamment basique et peu encombré, R un radical alkyle, X un radical alkyle ou aryle.

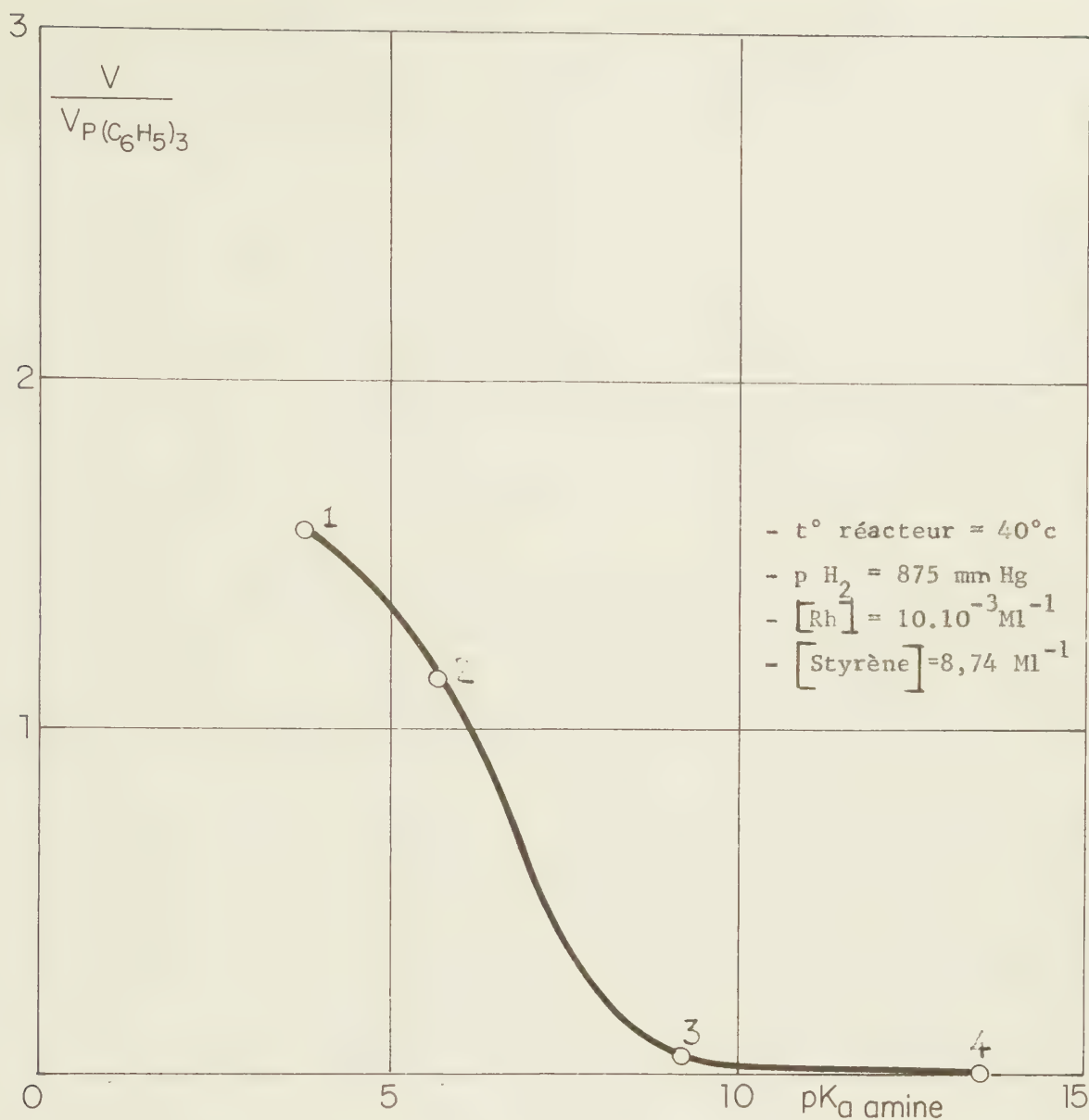
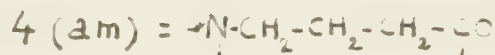
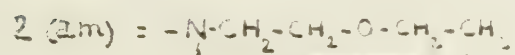


FIGURE 4

HYDROGENATION DU STYRENE
CATALYSEE PAR LE SYSTEME



Influence de la basicité de l'amine secondaire
sur la vitesse d'hydrogénation



Pour illustrer ces règles nous présentons dans la figure 5 la variation de la vitesse d'hydrogénation observée avec des composés phosphorés du type $(C_6H_5)_x PXY$ ($x + y = 3$), X représentant le radical pipéridine, le radical cyclohexyl, le radical phénoxy, le nombre de groupes phényles étant égal à 0, 1, 2 ou 3.

III.2 Influence d'un excès de phosphine sur l'activité catalytique

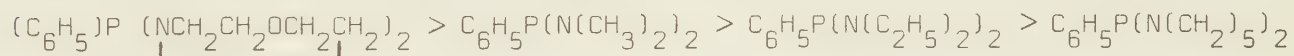
Nous avons vu, dans le cas des alkylphénylphosphines, qu'un excès de phosphine par rapport à la stoechiométrie $\frac{P}{Rh} = 2$ inhibe fortement la réaction d'hydrogénation et comment on peut expliquer cette baisse de vitesse.

Le tableau IV représente les vitesses d'hydrogénation que l'on obtient pour différentes valeurs du rapport $\frac{P}{Rh}$ égales ou supérieures à 2 avec quelques aminophosphines.

On constate que l'inhibition est en général faible, beaucoup moins importante que avec les alkylphénylphosphines. Pour un encombrement stérique analogue, elle est plus grande avec les aminodiphénylphosphines que avec les diaminophénylphosphines. Dans le cas de la dipipéridinophénylphosphine l'activité catalytique est conservée intégralement pour le rapport $\frac{P}{Rh} = 4$ correspondant à un excès de deux phosphines par atome de rhodium. ..

La bisdiéthylaminophénylphosphine introduit une faible inhibition : pour le rapport $\frac{L}{Rh} = 14$ la vitesse d'hydrogénation est encore égale à 62 % de la vitesse mesurée pour la stoechiométrie $\frac{L}{Rh} = 2$. De même avec la bisdiméthylaminophénylphosphine un excès de cinq phosphines par atomes de rhodium ($\frac{P}{Rh} = 7$) conserve à 80 % l'action hydrogénante observée sans excès de phosphines.

Il semble que pour les diaminophénylphosphines utilisées comme coordinats, le pouvoir inhibiteur varie de la façon suivante :



qui est sensiblement l'ordre de basicité des amines correspondantes : morpholine ($pK_a = 5,6$), diméthylamine ($pK_a = 3,28$), diéthylamine ($pK_a = 3,2$), pipéridine ($pK_a = 2,8$). Le pouvoir inhibiteur des aminophosphines paraît reposer sur leur caractère π accepteur. Rappelons tout d'abord que les métaux de transition, en particulier le rhodium, sont liés au phosphore de la façon suivante : d'une part le métal présente une liaison σ avec le phosphore, les électrons du métal d'autre part remplissent les orbitales d du phosphore suivant une liaison π le phosphore se conduit alors comme un accepteur d'électrons. Ceci peut être schématisé de la façon suivante :

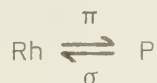


TABLEAU IV(a)

Phosphine	$\frac{P}{Rh} = 2$	$\frac{P}{Rh} = 2,5$	$\frac{P}{Rh} = 3$	$\frac{P}{Rh} = 4$	$\frac{P}{Rh} = 4,5$	$\frac{P}{Rh} = 5$	$\frac{P}{Rh} = 6$	$\frac{P}{Rh} = 7$	$\frac{P}{Rh} \geq 8$
1. dipipéridinophénylphosphine	1,47	1,52	1,46	1,46	-	-	-	-	-
2. dimorpholinophénylphosphine	0,945	-	0,806	-	-	-	-	-	-
3. pipéridinodiphénylphosphine	0,775	0,655	0,563	0,533	0,484	-	-	-	-
4. tétraméthylèneiminodiphénylphosphine	0,902	-	0,512	0,314(b)	-	-	-	-	-
5. bisdiéthylaminodiphénylphosphine	0,790	-	0,760	0,760	-	0,693	0,575	-	0,490(c)
6. bisdiméthylaminophénylphosphine	0,869	-	0,798	-	-	0,770	-	0,689	-
7. diisopropylaminodiphénylphosphine	0,0515	-	0,0633	0,066	0,066	-	-	-	-
8. diisopropylaminopipéridinophénylphosphine	0,045	-	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045	-	0,033
9. diéthylaminodiéthylphosphine	0,614	-	0,503	0,193	0,06	0,034	0,013	-	-

a) Hydrogénation du styrène pur à 40°C $p_{H_2} = 875 \text{ mm/Hg}$ Les vitesses sont données en moles $H_2 \text{ l}^{-1} \text{ min}^{-1}$, la concentration en rhodium pour $\frac{P}{Rh} = 2$ est 0,833 millimoles l^{-1} pour les phosphines 1, 2 et 3 et 10 millimoles l^{-1} pour les autres phosphines.

b) $\frac{P}{Rh} = 3,5$.

c) $\frac{P}{Rh} = 14$.

d) $\frac{P}{Rh} = 8$

$t^\circ \text{ réacteur} = 40^\circ \text{C}$ - $p_{H_2} = 575 \text{ mmHg}$ - $[Rh] = 10 \cdot 10^{-3} \text{ Ml}^{-1}$ - $[Styrène] = 8,74 \text{ Ml}^{-1}$

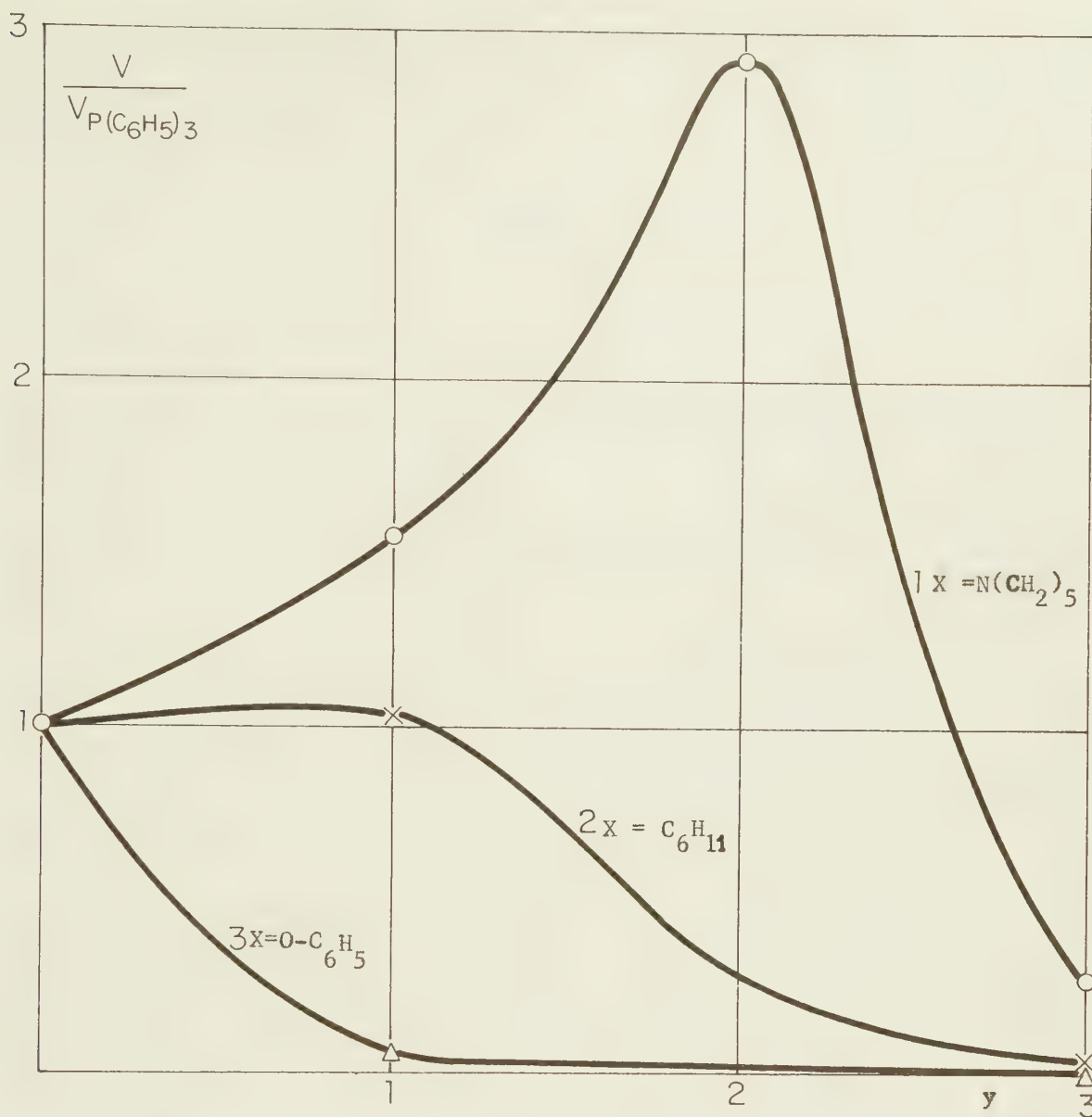
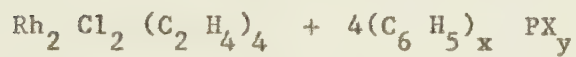


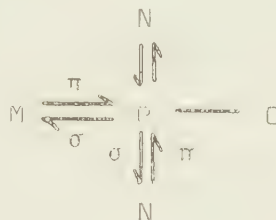
FIGURE 5

HYDROGENATION DU STYRENE
CATALYSEE PAR LE SYSTEME



Influence du nombre de radicaux phényles liés au phosphore
sur la vitesse d'hydrogénation

La présence d'un groupement amine sur le phosphore diminue le pouvoir accepteur de celui-ci, l'azote par ces deux électrons libres entre en compétition avec le métal pour l'utilisation des orbitales d'accepteurs disponibles du phosphore. Dans le cas d'un métal lié à une diaminophosphine, nous avons le schéma suivant :

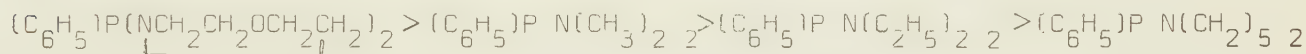


M représente le métal.

La première conséquence est que plus on remplace de groupes phényles liés au phosphore par des radicaux amines suffisamment basiques, plus la liaison π métal phosphore se trouve affaiblie, cette liaison intervenant de façon importante, il en résulte que la troisième aminophosphine se trouve faiblement liée au rhodium, l'équilibre $\text{RhClL}_2 + \text{L} \rightleftharpoons \text{RhClL}_3$ étant peu déplacé vers la droite.

On peut ainsi s'attendre à ce que les diaminophénylphosphines possèdent un pouvoir inhibiteur très faible, moins important que celui des aminodiphénylphosphines.

Comme deuxième conséquence, on peut penser que le pouvoir inhibiteur, à l'interieur d'une série de diaminophénylphosphines est moins marqué quand la basicité de l'amine est plus forte, la compétition entre les électrons libres de l'azote et les électrons du métal, pour remplir les orbitales du phosphore étant d'autant plus en faveur de l'azote que la basicité de l'amine correspondante est grande. On peut interpréter l'ordre de variation du pouvoir inhibiteur que nous avons remarqué :



La forte inhibition observée avec la diéthylaminodiéthylphosphine semble relever de la forte basicité de cette phosphine qui peut être la cause d'une réassociation du type $\text{RhH}_2\text{ClL}_2 + \text{L} \rightleftharpoons \text{RhH}_2\text{ClL}_3$ qui a lieu avec les alkylarylphosphines (56).

Il est bien évident qu'en dehors des considérations électroniques l'encombrement stérique de la phosphine est un facteur déterminant dans l'association d'une troisième molécule de phosphine et par là même du pouvoir inhibiteur d'un excès de phosphine. C'est ainsi qu'avec la diisopropylaminopipéridinophénylphosphine il n'y a pas de baisse de vitesse en présence d'un excès de phosphine car l'encombrement créé au niveau de l'amine par les groupes diisopropyles, ne permet pas l'approche d'une troisième molécule de phosphine. Il en est de même pour la diisopropylaminopipéridinophénylphosphine.

En résumé, la présence de radicaux alkyles est un facteur défavorable quand on utilise un excès de phosphine par rapport au rhodium (rapport $\frac{P}{Rh}$ supérieur à 2), par l'accroissement de la basicité qu'ils introduisent. Avec les aminophénylphosphines par contre et surtout avec les diaminophénylphosphines, le ou les radicaux amines confèrent à l'aminophosphine correspondante un pouvoir inhibiteur plus faible que celui de la triphénylphosphine, par la baisse du pouvoir

accepteur du phosphore qu'ils provoquent. Cette propriété s'avère très intéressante car on peut alors capter par un excès de phosphine l'oxygène qui pourrait se trouver en solution (ce qui donne lieu à la formation d'oxyde de phosphine), sans perte de vitesse, par exemple dans le cas de la dipipéridinophénylphosphine comme nous le verrons. On évitera ainsi la formation de complexes analogue à $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2\text{O}_2$ (36) inactifs en hydrogénation qui se forme par réaction de l'oxygène sur le tris(triphénylphosphine) chlororhodium (I) en solution.

III.3 Hydrogénation du styrène catalysée par le système



Les résultats obtenus varient de façon très nette suivant la nature de la diphosphine et avec le rapport phosphore/rhodium.

La réaction de deux molécules de bisdiphénylphosphinoéthane (DPE) sur le tétraéthylène $\mu\mu'$ dichlorodirhodium donne lieu à la substitution des quatre molécules d'éthylène, mais le complexe formé ne possède pas d'action catalytique.

On peut penser qu'il s'agit du dimère  ou bien que

l'on se trouve en présence de l'espèce $\text{RhCl}(\text{DPE})$ (styrène) dont la stabilité serait alors trop grande. Pour le rapport $\frac{\text{P}}{\text{Rh}} = 4$ (deux diphosphines pour un rhodium) il se forme théoriquement $[\text{Rh}(\text{DPE})_2]\text{Cl}$. Ce complexe est décrit dans la littérature (64), le rhodium sous forme cationique se trouve lié à quatre phosphores. Ce dernier composé n'est pas un catalyseur d'hydrogénation.

Par contre l'action de deux molécules de bisdiméthylphosphinoéthane (D.M.P.E.) sur le tétraéthylène $\mu\mu'$ dichlorodirhodium permet d'obtenir un complexe catalytique. Il est remarquable que l'addition d'une demi-molécule de D.M.P.E. au complexe précédent multiplie par cinq la vitesse d'hydrogénation. Lorsqu'on utilise deux molécules de D.M.P.E. par atome de rhodium il doit se former $[\text{Rh}(\text{D.M.P.E.})_2]\text{Cl}$ dont CHATT et BUTTER (65) ont montré qu'il peut activer de façon réversible l'hydrogène. Avec ce complexe préparé "in situ", la vitesse initiale d'hydrogénation est nulle, elle croît ensuite pour atteindre une valeur égale à deux fois environ celle mesurée dans le cas d'une molécule de D.M.P.E. par atome de rhodium.

Ainsi la substitution des groupes phényles de la DPE par des groupes méthyles conduit à une diphosphine plus basique, qui permet d'obtenir un (ou des) complexe présentant une activité catalytique. La concentration en diphosphine influe de façon notable sur la vitesse d'hydrogénation. Ceci permet de penser que l'on se trouve en présence de plusieurs complexes (monomère, dimère,) l'espèce catalytique restant à préciser pour chaque rapport $\frac{\text{P}}{\text{Rh}}$.

Le remplacement du pont éthyle liant les deux phosphores de la DPE par le radical pipérazine donne la bisdiphénylphosphinopipérazine (DPP) dont le comportement à l'égard du tétraéthylène $\mu\mu'$ dichlorodirhodium semble analogue

à celui de la D.M.P.E au point de vue du pouvoir catalytique des complexes formés pour certains rapports $\frac{P}{Rh}$. C'est ainsi qu'avec le rapport $\frac{P}{Rh} = 2$ on obtient un complexe dont l'activité catalytique est égale à quarante pour cent de celle mesurée avec $RhCl P(C_6H_5)_3$ (S) et est de plus, quatre fois plus grande

que celle observée avec la D.M.P.E dans les mêmes conditions (tableau III). Pour le rapport $\frac{P}{Rh} = 3$ la vitesse d'hydrogénation nulle initialement, croît pour devenir supérieure de quinze pour cent à la vitesse mesurée précédemment ($\frac{P}{Rh} = 2$). Dans le cas de la D.M.P.E. avec le rapport $\frac{P}{Rh} = 4$ nous avons constaté un phénomène analogue. Enfin, pour le rapport $\frac{P}{Rh} = 4$ (deux DPP par atome de rhodium) le pouvoir hydrogénant du complexe obtenu est très faible.

La bisdiphénylphosphine NN'diméthyléthylène diamine (D.P.D.E), qui peut être considérée comme le produit de substitution du pont éthyle de la D.P.E par la NN' diméthyléthylène diamine ne permet obtenir que des vitesses d'hydrogénation très lentes pour le rapport $\frac{P}{Rh} = 2$ et presque nulle pour $\frac{P}{Rh} = 4$. On peut expliquer la baisse d'activité quand on passe de la DPP à la D.P.D.E, par le fait que la première a une structure plus rigide que la seconde.

Comme l'indique le tableau III, la meilleure activité catalytique a été observée avec la D.M.P.E et la D.P.P pour le rapport $\frac{P}{Rh} = 3$.

La bisdiphénylphosphinopipérazine est la première diphosphine azotée utilisée comme coordinaat dans des complexes du rhodium et qui confère à ces derniers une action hydrogénante. Aussi, avons-nous recherché différents paramètres cinétiques de l'hydrogénation du styrène catalysée par ces systèmes, dans le but de préciser la nature de l'espèce catalytique pour les différents rapports $\frac{DPP}{Rh}$.

Nous présentons les résultats expérimentaux en annexe.

III.4 Conclusion sur l'influence de la nature de la phosphine sur l'activité catalytique du système $Rh_2Cl_2(C_2H_4)_4 + n$ phosphine.

Les facteurs électroniques et géométriques ont une grande influence sur l'activité catalytique de l'espèce $RhClL_2$ (S).

Nous avons examiné la variation du pouvoir catalytique du complexe obtenu quand on substitue un ou plusieurs groupes phényles de la triphénylphosphine par des radicaux alkyles, alkoxy, et surtout par des radicaux amines secondaires.

Les résultats obtenus permettent de penser que l'action hydrogénante de l'espèce $\text{RhClL}_2(\text{S})$ se trouve liée à un compromis entre, d'une part l'accroissement de la basicité de la phosphine, due à la substitution des groupes phényles par des radicaux plus basiques et qui est un facteur favorable dans l'activation de l'hydrogène et, d'autre part la présence indispensable d'au moins un groupe phényle lié au phosphore qui permet la délocalisation des charges électroniques dans les états critiques du complexe, ainsi que le passage réversible du rhodium (III) au rhodium (I) sans lequel il ne peut y avoir d'action catalytique.

Le pouvoir inhibiteur d'un excès de phosphine, dans le cas des alkylphénylphosphines, par rapport à la stoechiométrie $\frac{\text{P}}{\text{Rh}} = 2$ s'explique par la formation de l'espèce stable RhClL_3H_2 qui ne possède pas de site de coordination vacant.

Les aminophosphines par contre, ont en général un faible pouvoir inhibiteur. Cette propriété intéressante est due vraisemblablement au faible pouvoir accepteur du phosphore de ces phosphines par suite de la compétition entre les électrons du métal et ceux de l'azote pour occuper les orbitales d libres du phosphore.

La présence d'un excès d'aminophosphine pourra ainsi permettre de capter les impuretés et principalement des traces d'oxygène qui pourraient se trouver dans le milieu réactionnel.

Du point de vue pratique cela signifie que l'on pourra utiliser, sans perte d'activité, de l'hydrogène et des solvants, sans qu'il soit nécessaire de les soumettre à de sévères purifications à condition d'utiliser un certain excès d'aminophosphine.

On peut remarquer que dans le cas des diphosphines, la présence de groupes phényles liés au phosphore n'est pas indispensable pour conférer une action catalytique en hydrogénation. C'est ainsi que la D.P.E ne donne pas de complexes catalytiques, soit qu'elle est peu suffisamment basique pour activer l'hydrogène, soit qu'il se forme un dimère. Par contre la D.M.P.E qui peut être considérée comme le produit de substitution des groupes phényles de la D.P.E par des radicaux méthyles, permet d'obtenir par réaction sur $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_4$ pour le rapport

$\frac{\text{P}}{\text{Rh}} = 3$ un complexe possédant une bonne activité catalytique.

Des deux diphosphines azotées utilisées, seule la plus rigide conduit à un bon pouvoir catalytique hydrogénant. Cette diphosphine, la bisdiphénylphosphinopipérazine (D.P.P), présente un comportement voisin de la D.M.P.E dans l'action catalytique qu'elle présente.

Ainsi la modification de la D.P.E pour conduire soit à une diphosphine plus basique telle que la D.M.P.E, soit à une diphosphine de pouvoir accepteur plus faible par suite de la présence d'un azote lié à un phosphore (D.P.P) donne des coordinats bidentates dont l'action sur $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_4$ (ou sur un autre complexe oléfinique comme $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{C}_8\text{H}_{14})_4$) permet d'obtenir des catalyseurs d'hydrogénation.

En résumé, l'examen des résultats obtenus dans l'hydrogénation du styrène catalysée par le système $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_4$ + n phosphine montre que l'action catalytique varie de façon notable suivant la nature de la phosphine.

Inversement la connaissance du caractère électronique et stérique d'une phosphine ou d'une diphosphine, permet de prévoir dans une certaine mesure l'activité hydrogénante du complexe de rhodium correspondant.

IV. ISOLEMENT DE COMPLEXES DU RHODIUM (I) AVEC LES AMINOPHOSPHINES

Ce n'est que depuis quelques années que certaines aminophosphines ont été utilisées comme coordinats dans des complexes métalliques. Les principaux exemples sont les nombreux complexes formés avec la trisdiméthylaminophosphine (T.D.P). C'est ainsi que par action de la T.D.P sur CdI_2 et HgI_2 on obtient respectivement $(\text{T.D.P})_2 \text{CdI}_2$ et $(\text{T.D.P})_2 \text{HgI}_2$ (59).

Dans la littérature on décrit également la synthèse à basse température des complexes de la bisdiéthylaminophénylphosphine avec les métaux de transition Ni, Co, Pd, Pt, (60).

Cependant, jusqu'à présent aucun complexe métallique présentant une activité catalytique en hydrogénation n'a été préparé à partir d'aminophosphines. Nous avons utilisé pour la première fois les aminophosphines comme coordinats dans les complexes du rhodium. L'isolement de ces complexes a été réalisé avec des aminophosphines dont le choix nous a été dicté principalement par l'activité catalytique du système $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_4 + n$ aminophosphine que nous venons d'examiner dans le cas particulier de l'hydrogénation du styrène. C'est ainsi que nous avons utilisé la dipipéridinophénylphosphine dont le complexe correspondant du type RhClL_3 préparé "in situ" a donné les meilleurs résultats. Nous avons également employé la dimorpholinophénylphosphine et la pipéridinodiphénylphosphine avec lesquelles nous avons observé une bonne action catalytique. Nous nous sommes efforcés enfin d'isoler certains complexes avec une diphosphine azotée la bisdiphénylphosphinopipérazine (D.P.P).

Nous avons fait réagir les aminophosphines sur le trichlorure de rhodium trihydraté et sur les complexes suivants : tétracarbonyle $\mu\mu'$ dichlorodirhodium, tétraéthylène $\mu\mu'$ dichlorodirhodium, tétracyclooctène dichlorodirhodium, dicyclooctadiène 1,5 dichlorodirhodium et enfin le tris(triphénylphosphine) chlororhodium (I).

IV.1 Action des aminophosphines sur le trichlorure de rhodium trihydraté.

La réaction d'un excès d'aminophosphine (par exemple diéthylaminodiéthylphosphine, pipéridinodiphénylphosphine), sur $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en milieu alcoolique ne permet pas d'isoler des complexes analogues à $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ obtenu par cette méthode (36). Ceci est dû sans doute au fait que les aminophosphines ne possèdent pas le caractère réducteur de la triphénylphosphine. De plus, en milieu alcoolique et à la température utilisée (80°C), la possibilité d'une coupure de l'aminophosphine sous l'action de l'éthanol n'est pas exclue. (61)

IV.2 Action des aminophosphines sur le tétracarbonyle $\mu\mu'$ dichlorodirhodium.

Le tétracarbonyle $\mu\mu'$ dichlorodirhodium $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4$ est obtenu en faisant réagir de l'oxyde de carbone sur le trichlorure de rhodium trihydraté à la température de 100°C (62). L'action de $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4$ sur des phosphines tertiaires (L) présentant uniquement des liaisons P-C donne des complexes du type RhClCOL_2 (63). Du point de vue expérimental, on injecte une vingtaine de cm^3 de benzène sec et préalablement dégazé dans un ballon contenant une millimole de $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4$ et quatre millimoles de phosphine. Le dispositif utilisé (fig.6) a été purgé en faisant le vide et en introduisant de l'argon U plusieurs fois.

On chauffe une demi-heure à 50°C . Puis on évapore le benzène en faisant le vide, ou par balayage d'un courant d'argon. On injecte alors sur le résidu obtenu une vingtaine de cm^3 de pentane sec et saturé en argon, on obtient ainsi un précipité jaune que l'on filtre sous argon. La réaction s'effectue avec un rendement supérieur à 80%.

Nous avons ainsi isolé des complexes du type RhClCOL_2 où L désigne la dipipéridinophénylphosphine, la dimorpholinophénylphosphine, la pipéridinodiphénylphosphine. L'action de deux moles de bisdiphénylphosphinopipérazine (D.P.P) sur une mole de tétracarbonyle $\mu\mu'$ dichlorodirhodium conduit à un complexe jaune insoluble dans le benzène, l'éther éthylique, le tétrachlorure de carbone, l'alcool éthylique, le cyclohexane, mais soluble dans le chloroforme et dont l'analyse élémentaire correspond à la formule $\text{RhClCO}(\text{D.P.P})$.

Dans le tableau V nous présentons les points de fusion, les analyses élémentaires, la fréquence caractéristique de la bande CO dans les spectres infra-rouge des complexes RhClCOL_2 et $\text{RhClCO}(\text{D.P.P})$

TABLEAU V

Complexe	P F	ν_{co}^{-1} cm nujol	Analyse élémentaire observé/calculé					
			C	H	N	P	Cl	Rh
$\text{RhCl}(\text{CO}) \left\{ \text{C}_6\text{H}_5 \text{P}[\text{N}(\text{CH}_2)_5]_2 \right\}_2$	170°C	1968	55,23 55,10	7,08 6,96	7,62 7,79	8,48 8,63	4,84 4,88	14,85 14,35
$\text{RhClCO} \left(\text{C}_6\text{H}_5 \text{P}(\text{N} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2) \right)_2$	186-187°C	1956	48,21 46,20	5,70 5,81	7,61 7,75	8,44 8,58	4,88 4,91	- -
$\text{RhClCO} ((\text{C}_6\text{H}_5)_2 \text{PN}(\text{CH}_2)_5)_2$	148-153°C	1960	59,80 59,60	5,74 5,68	3,86 3,98	8,99 8,80	5,23 5,23	13,1 13,4
$\text{RhClCO} \left((\text{C}_6\text{H}_5)_2 \text{P} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2 \end{array} \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \right)_2$	> 345°C	1980	56,37 56,00	4,49 4,50	4,60 4,50	9,91 10,0	5,58 5,70	- -

L'utilisation d'un excès de phosphine ne permet pas de substituer totalement l'oxyde de carbone comme le fait la triphénylphosphite qui dans la réaction $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4 + 6 \text{P}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5)_3 \longrightarrow \text{RhCl}(\text{P}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3$

La triphénylphosphite ayant un grand pouvoir π accepteur peut remplacer tous les groupes carbonyles liés au rhodium. Les résultats obtenus avec les amino-phosphines sont en accord avec le faible pouvoir π accepteur qu'on leur attribue en général.

La bisdiphénylphosphinopipérazine (D.P.P) par sa réaction avec $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4$ semble se situer entre la bisdiphénylphosphinoéthane (D.P.E) et la bisdiméthylphosphinoéthane (D.M.P.E). En effet, la D.P.E substitue totalement l'oxyde de carbone pour donner $\text{Rh}(\text{D.P.E})_2\text{Cl}$, (64) la D.P.P donne $\text{RhCl CO}(\text{D.P.P})$ et la D.M.P.E $[\text{Rh CO}(\text{D.M.P.E})_2]\text{Cl}$ (65).

Nous n'avons pas observé d'absorption d'hydrogène dans les essais d'hydrogénation des oléfines à la pression atmosphérique en présence des complexes rhodium carbonyle aminophosphine.

Nous avons réduit $\text{RhClCO}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PN}(\text{CH}_2)_5]_2$ en suivant la méthode utilisée pour préparer $\text{RhHCO}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3$ (66).

Dans le ballon A du dispositif indiqué précédemment nous avons introduit 200 mg de $\text{RhClCO}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PN}(\text{CH}_2)_5]_2$, 180 mg de $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PN}(\text{CH}_2)_5$, 38 mg de NaBH_4 .

Après avoir purgé soigneusement le ballon, on injecte une vingtaine de cm^3 d'éthanol absolu et on agite à la température ambiante. On observe un dégagement gazeux; quand il cesse, on chauffe le ballon à 40°C . Après une demi-heure, il se forme un précipité jaune que l'on filtre. Après séchage, le produit obtenu a un point de fusion de $107-108^\circ\text{C}$, son spectre infra-rouge présente deux bandes caractéristiques, l'une à 2040 cm^{-1} correspondant à une liaison Rh-H, l'autre à 1935 cm^{-1} indiquant la présence d'une liaison CO. L'analyse élémentaire (C% = 59,95; H% = 6,04 ; N% = 3,88 ; P% = 8,77) correspond à la formation d'un complexe du type RhHClCO L_2 .

Ce complexe possède un certain pouvoir catalytique en hydrogénation. Il est relativement stable à l'air.

IV.3 Action des aminophosphines sur certains complexes oléfiniques du rhodium (I).

Différents composés ont été obtenus, fonction de la nature du complexe de départ et de la valeur du rapport aminophosphine sur rhodium (2 ou 3).

Nous avons utilisé comme aminophosphines : la dipipéridinophénylphosphine, la dimorpholinophénylphosphine, et la bisdiphénylphosphinopipérazine (D.P.P). Ces phosphines ont été choisies d'une part parce qu'elles sont suffisamment stables à l'air, et que leur synthèse et leur manipulation ne posent pas de problèmes particuliers, et surtout en raison des résultats obtenus dans l'hydrogénation du styrène par le système $Rh_2Cl_2(C_2H_4)_4 + n$ phosphines comme nous l'avons vu au chapitre précédent.

IV.3.1. Action de la dipipéridinophénylphosphine et de la dimorpholinophénylphosphine sur le tétraéthylène $\mu\mu'$ dichlorodirhodium, sur le tétracyclooctène $\mu\mu'$ dichlorodirhodium et sur le dicyclooctadiène 1,5 dichlorodirhodium.

Nous avons préparé le rhodium cyclooctène d'après la méthode indiquée par PORRI et Coll. (67). En modifiant la température, c'est à dire en chauffant à 40-50°C on obtient rapidement une poudre jaune dont l'analyse correspond à la formule $(C_8H_{14})_4 Rh_2Cl_2$.

a) Isolement de complexes résultant de l'engagement de trois moles de phosphines par atome de rhodium.

Avec la dipipéridinophénylphosphine la réaction est la suivante :



ou avec le rhodium cyclooctène :



Du point de vue expérimental on réalise la réaction (1) ou (2) de la façon suivante : dans un ballon muni d'un self et d'un dispositif de filtration (fig. 6) sous argon, préalablement purgé, on introduit 3,1 millimole de $C_6H_5 P[N(CH_2)_5]_2$ recristallisée dans l'heptane, en solution dans 30 cm³ de pentane (ou d'heptane). On injecte ensuite sur cette solution 0,5 millimole de $Rh_2Cl_2(C_2H_4)_4$ ou $Rh_2Cl_2(C_8H_{14})_2$ dissout dans 5 cm³ de benzène sec et saturé en argon. Au début de l'injection la solution est jaune; elle devient rouge après quelques minutes. On évapore alors les solvants par balayage d'argon, la solution étant chauffée à 40°C. On obtient ainsi après une heure 1 à 2 cm³ d'une huile rouge. On injecte alors une dizaine de cm³ de pentane (ou d'heptane) et on laisse reposer quelques heures. Les cristaux rouges formés sont filtrés, lavés au pentane et séchés sous vide. Le rendement par rapport au rhodium est de l'ordre de 50%.

DISPOSITIF D'ISOLEMENT DES COMPLEXES

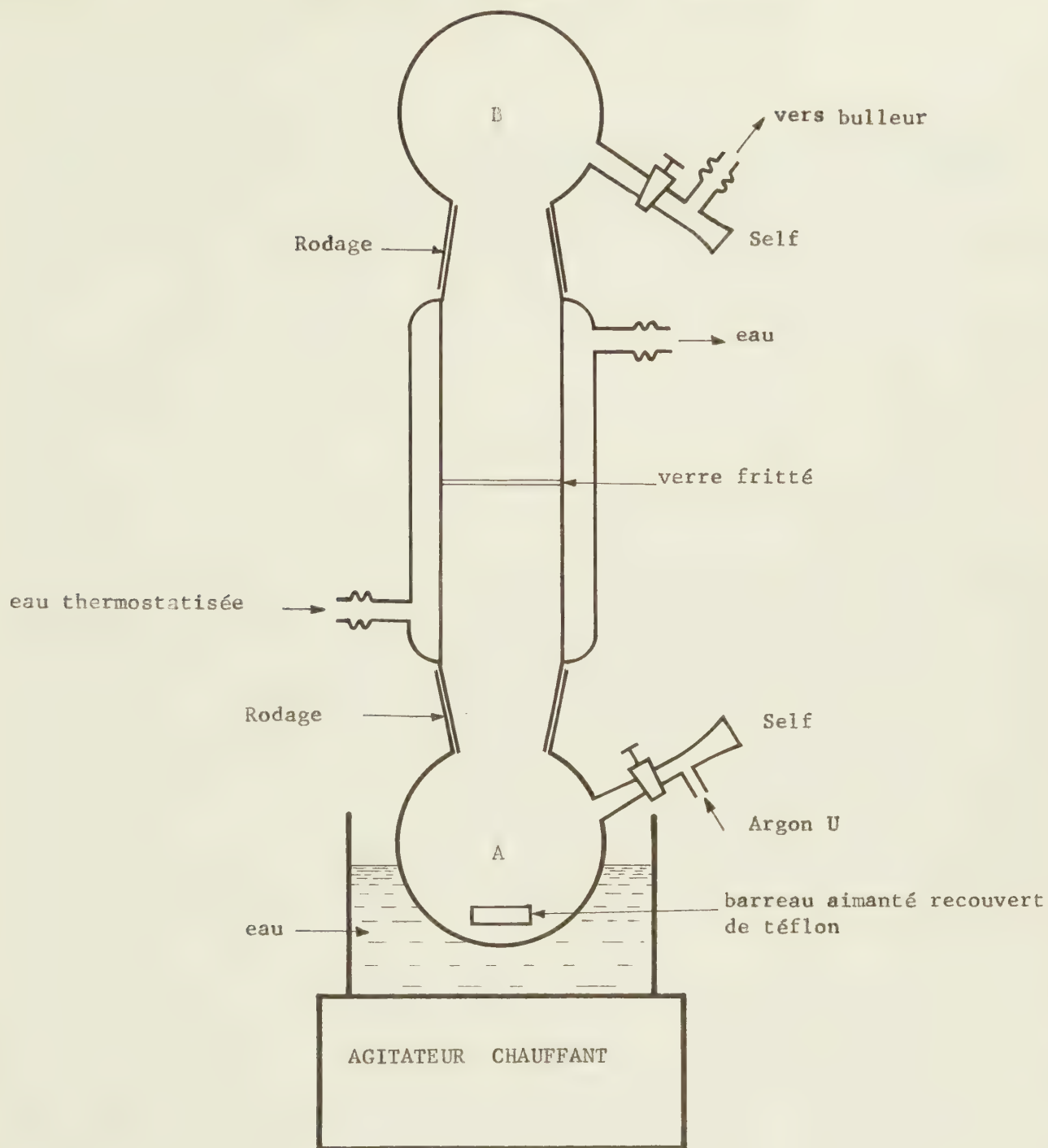


FIGURE 6

Les produits résultant de la réaction (1) ou de la réaction (2) ont le même point de fusion et présentent le même spectre infra-rouge. L'analyse élémentaire correspond à la formule $\text{RhCl} \left\{ \text{C}_6\text{H}_5 \text{P} \left[\text{N}(\text{CH}_2)_5 \right]_2 \right\}_2$ (% observ. C = 59,29 ; H = 7,59 ; N = 8,54 ; P = 9,57 ; Cl = 3,79. - % calculés C = 59,60 ; H = 7,77 ; N = 8,69 ; P = 9,62 ; Cl = 3,81). Le complexe peut aussi se présenter sous forme d'un isomère orange (PF = 82° C) de même point de fusion.

Avec la dimorpholinophénylphosphine on obtient un dérivé benzénique, la réaction est la suivante :



Du point de vue expérimental, on injecte une millimole de $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_4$ en solution dans 30 cm³ de benzène sur 6,2 millimoles de $\text{C}_6\text{H}_5 \text{P} \left[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2 \right]_2$ à la température ambiante. Il se forme immédiatement un précipité jaune abondant. Par chauffage à 40°C le précipité se dissout, la solution obtenue est de couleur orange puis rouge. Après une demi-heure, on abaisse la température à 20°C et on évapore le benzène jusqu'à l'obtention d'un précipité rouge (le volume de la solution est alors inférieur à 10 cm³). On filtre, on sèche sous vide le précipité. Le point de fusion du complexe obtenu est 104-106°C, son spectre infra-rouge présente toutes les bandes de la dimorpholinophénylphosphine sans déplacement. L'étude en résonance magnétique nucléaire de ce complexe a été effectuée dans trois solvants différents : tétrachlorure de carbone, acétone, chlorure de méthylène. Les résultats montrent la présence d'un noyau benzénique faiblement lié au rhodium (signal à 7,3 p.p.m, très peu différent du benzène libre 7,27 p.p.m). En dehors des protons du noyau benzénique lié au rhodium, le spectre R.M.N met en évidence un nombre de protons correspondant à deux phosphines liées au rhodium. La structure proposée est donc $\text{C}_6\text{H}_6 \text{ RhCl} \left\{ \text{C}_6\text{H}_5 \text{P} \left[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2 \right]_2 \right\}_2$.

L'analyse élémentaire présente cependant un défaut de carbone par rapport à la formule proposée (% observés C = 50,95 ; H = 6,29 ; N = 7,7 ; P = 7,88 ; Cl = 4,45 - % théorique C = 52,5 ; H = 6,18 ; N = 7,22 ; P = 7,98 ; Cl = 4,57). Il est à remarquer que ce complexe ainsi que le tris(dipipéridinophénylphosphine) - chlororhodium se décompose rapidement au contact de l'air. Ces deux composés doivent être conservés et manipulés en atmosphère inerte. Ils constituent alors d'excellents catalyseurs d'hydrogénation des oléfines (38) (40).

b) Complexes oléfiniques obtenus avec les aminophosphines.

Nous avons vu que lors de l'injection de la solution benzénique de tétraéthylène $\mu\mu'$ dichlorodirhodium sur la solution d'aminophosphine on a initialement une solution de couleur jaune dans le cas de la dipipéridinophénylphosphine, et un précipité jaune avec la dimorpholinophénylphosphine.

Cette solution de couleur jaune ou ce précipité de la même couleur montre que la première étape dans la préparation de $\text{RhCl}[\text{C}_6\text{H}_5 \text{P}(\text{N}(\text{CH}_2)_5)_2]_3$ ou de $\text{C}_6\text{H}_6 \text{RhCl}[\text{C}_6\text{H}_5 \text{P}(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2)_2]$ est la formation d'un complexe éthylénique du type $\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{L}_2$ l'éthylène étant ensuite substitué soit par une molécule de phosphine soit par une molécule de benzène.

Nous avons préparé les complexes du type $\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{L}_2$ en réalisant la réaction : $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_4 + 4 \text{L} \longrightarrow 2 \text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{L}_2 + 2 \text{C}_2\text{H}_4$ à la température ambiante.

- Synthèse de $\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2[\text{C}_6\text{H}_5 \text{P}(\text{N}(\text{CH}_2)_5)_2]_2$

On injecte 2,3 millimoles de $\text{C}_6\text{H}_5 \text{P}(\text{N}(\text{CH}_2)_5)_2$ en solution dans 30 cm³ de pentane sur 0,5 millimole de $(\text{C}_2\text{H}_4)_2 \text{Rh}_2\text{Cl}_2$ dissout dans 5 cm³ de benzène. On fait ensuite barboter de l'éthylène dans la solution réactionnelle. Après un quart d'heure, des cristaux de couleur jaune orangé apparaissent. Le barbotage de l'éthylène est poursuivi pendant plusieurs heures. Les cristaux sont ensuite filtrés, lavés au pentane et séchés sous courant d'éthylène. Le point de fusion est 68°C (décomposition). L'analyse élémentaire correspond à la formule $\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2[\text{C}_6\text{H}_5 \text{P}(\text{N}(\text{CH}_2)_5)_2]_2$ (% observé C = 56,67 ; H = 7,62 ;

N = 7,73 ; Cl = 4,82 ; P = 8,45 - % théorique - C = 56,76 ; H = 7,51 ; N = 7,79 ; Cl = 4,94 ; P = 8,62). Ce complexe est instable à l'air et doit être manipulé en atmosphère inerte.

Du point de vue catalytique ce complexe a une excellente action hydrogénante (38), cependant il présente une activité inférieure à celle de $\text{RhCl}[\text{C}_6\text{H}_5 \text{P}(\text{N}(\text{CH}_2)_5)_2]_3$, le caractère π acide marqué de l'éthylène dimi-

nuant sensiblement la faculté d'activer l'hydrogène.

Ainsi l'hydrogénation du cyclopentène (concentration : 1,16 mole l⁻¹ solvant benzène p_{H2}=960 mmHg) a lieu avec une vitesse initiale de 0,61 mole H₂ l⁻¹ mn⁻¹ si on utilise $\text{RhCl}[\text{C}_6\text{H}_5 \text{P}(\text{N}(\text{CH}_2)_5)_2]_3$ à la concentration de 1,16 m mole l⁻¹ et avec une

vitesse initiale de 0,40 moles H₂ l⁻¹ si on utilise le complexe éthylénique $\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2[\text{C}_6\text{H}_5 \text{P}(\text{N}(\text{CH}_2)_5)_2]_2$ comme catalyseur à la même concentration.

Signalons enfin que l'activité catalytique de $\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2[\text{C}_6\text{H}_5 \text{P}(\text{N}(\text{CH}_2)_5)_2]_2$ est supérieure à celle de $\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ dont l'action hydrogénante a été montré par CANDLIN et OLDHAM (68), de même que $\text{RhCl}[\text{C}_6\text{H}_5 \text{P}(\text{N}(\text{CH}_2)_5)_2]_3$ est un meilleur catalyseur en hydrogénation à la pression atmosphérique que $\text{RhCl}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$.

- Synthèse de $\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2 \left[\text{C}_6\text{H}_5 \text{ P}(\text{N} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2 \right]_2$

Nous avons injecté pour ce faire 2 millimoles de $\text{C}_6\text{H}_5 \text{ P}(\text{N} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2$ en solution dans 20 cm³ de benzène, sec et saturé en argon, sur 0,5 millimole de $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_4$. Il se forme immédiatement un précipité jaune abondant. On agite un quart d'heure en présence d'éthylène, puis on filtre et sèche ce précipité sous courant d'éthylène. Le produit obtenu a un point de fusion de 98-100°C, l'analyse élémentaire correspond à la formule $\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2 \left[\text{C}_6\text{H}_5 \text{ P}(\text{N} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2 \right]_2$ (% observés : C = 49,46 ; H = 6,42 ; N = 7,60 ; P = 8,38 ; Cl = 4,69 ; % théoriques : C = 49,60 ; H = 6,33 ; N = 7,71 ; P = 8,54 ; Cl = 4,89

Les essais de synthèse des complexes du type $\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2 \text{L}_2$ par action de l'éthylène sur les complexes : $\text{RhCl} \left[\text{C}_6\text{H}_5 \text{ P}(\text{N}(\text{CH}_2)_5)_2 \right]_3$ et $\text{C}_6\text{H}_6 \text{ RhCl} \left[\text{C}_6\text{H}_5 \text{ P}(\text{N} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2 \right]_2$ donnent les résultats suivants :

- le bullage d'éthylène dans une solution benzénique de $\text{RhCl} \left[\text{C}_6\text{H}_5 \text{ P}(\text{N}(\text{CH}_2)_5)_2 \right]_3$ ne provoque pas de changement de couleur de la solution, pouvant indiquer la formation de $\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2 \left[\text{C}_6\text{H}_5 \text{ P}(\text{N}(\text{CH}_2)_5)_2 \right]_2$

- dans une solution benzénique de $\text{C}_6\text{H}_6 \text{ RhCl} \left[\text{C}_6\text{H}_5 \text{ P}(\text{N} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2 \right]_2$ (1,2g dissous dans 100 cm³ de benzène) on fait buller de l'éthylène pendant deux heures. On laisse reposer la solution obtenue pendant trois jours sous atmosphère d'hydrogène. On recueille alors un précipité orange que l'on filtre sous courant d'éthylène. Le complexe obtenu a un point de fusion de 168°C. Son analyse élémentaire correspond à la formule $\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2 \left[\text{C}_6\text{H}_5 \text{ P}(\text{N} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2 \right]_2$

(% observés : C = 40,57 ; H = 5,22 ; N = 5,73 ; Cl = 6,99 ; P = 6,23 ; % théoriques : C = 40,5 ; H = 5,27 ; N = 5,9 ; Cl = 7,48 ; P = 6,53)

Ainsi l'action de l'éthylène sur $\text{C}_6\text{H}_6 \text{ RhCl} \left[\text{C}_6\text{H}_5 \text{ P}(\text{N} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2 \right]_2$ conduit à un complexe présentant deux doubles liaisons oléfiniques rattachées au rhodium.

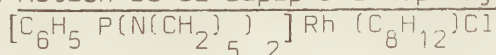
Un complexe analogue est obtenu par action d'une phosphine, par exemple la dipipéridinophénylphosphine sur le dicyclooctadiène 1-5 dichlorodirhodium suivant la réaction :



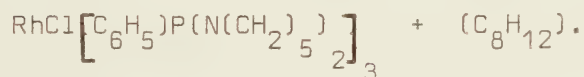
Du point de vue expérimental nous avons injecté une solution de 1,05 millimole de dipipéridinophénylphosphine dans 20 cm³ d'heptane à 0,5 millimole de $(C_8H_{12})_2 Rh_2Cl_2$ dissout dans 4 cm³ de CH_2Cl_2 .

On laisse reposer une douzaine d'heures, il se forme des cristaux de couleur jaune que l'on filtre et lave au pentane, le point de fusion est de 136°C. Nous n'avons pas observé d'absorption d'hydrogène dans les essais d'hydrogénation avec ce complexe.

IV.3.2 Action de la dipipéridinophénylphosphine sur le complexe:



Nous avons essayé de préparer $RhCl \left[\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ P(N(CH_2)_5)_2 \end{array} \right]_3$ suivant la réaction :

$$\left[\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ P(N(CH_2)_5)_2 \end{array} \right] Rh(C_8H_{12})Cl + 2 \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ P(N(CH_2)_5)_2 \end{array} \longrightarrow$$


Du point de vue expérimental, nous avons dissous $\left[\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ P(N(CH_2)_5)_2 \end{array} \right] Rh(C_8H_{12})Cl$

et l'aminophosphine dans CH_2Cl_2 ou l'heptène. Mais nous n'avons pas observé de produit nouveau même à chaud (50°C), le cyclooctadiène restant fortement lié au rhodium.

IV.3.3 Complexes obtenus par action de la bisdiphénylphosphinopipérazine (D.P.P) sur le tétraéthylène $\mu\mu'$ dichlorodirhodium.

Nous avons essayé d'effectuer la réaction :



Nous avons fait agir la diphosphine en solution dans un mélange benzène-dichloroéthane (4:1) à 60°C. La solution est ensuite concentrée par passage d'un courant d'argon.

On injecte alors du diéthyléther; un produit brun orange qui brûle à l'air précipite. L'action de 4 moles de D.P.P sur le $Rh_2Cl_2(C_2H_4)_4$ doit logiquement conduire à $RhCl(D.P.P)_2$ suivant la réaction :



On réalise la substitution de l'éthylène par la diphosphine à la température ambiante.

On chauffe, ensuite à 60°C la solution benzénique du complexe ainsi obtenue. Après une demi-heure, il se forme un précipité de couleur jaune, que l'on filtre et sèche. Ce produit possède un point de fusion de 208°C.

L'analyse élémentaire ne permet pas d'attribuer avec sûreté la formule RhCl(DPP)_2 à ce composé (% obtenu : C = 59,96 ; H = 4,93 ; N = 4,76 ;

P = 10,50 ; Cl = 3,88 - % calculé pour RhCl(DPP)_2 C = 64,3 ; H = 5,35

N = 5,35 ; P = 11,86 ; Cl = 3,4.)

Ce complexe n'est pas un bon catalyseur d'hydrogénation.

C'est ce que nous avons remarqué pour RhCl(DPP)_2 préparé "in situ".

Afin de stabiliser le complexe obtenu par action de la D.P.P (1mole) sur le $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_4$ (1 mole), nous avons injecté sur la solution benzénique de ce composé une mole de triphénylphosphine.

On obtient ainsi un produit de couleur rose orangé, de point de fusion 148-151°C.

L'analyse élémentaire de ce complexe indique un défaut de carbone par rapport à la formule $\text{RhCl(DPP) P(C}_6\text{H}_5)_3$ qui ne peut être appliquée avec certitude au

composé obtenu.

(% observés : C = 61,18 ; H = 5,75 ; N = 3,24 ; P = 10,67 ; Cl = 4,00)

(% théorique pour $\text{RhCl(DPP) P(C}_6\text{H}_5)_3$ C = 64,5 ; H = 5,04 ; N = 3,17 ; P = 10,88 ;

Cl = 4,15).

Le composé préparé est un catalyseur d'hydrogénation. Nous avons mesuré une vitesse initiale de 0,285 moles $\text{H}_2 \text{ l}^{-1} \text{ mn}^{-1}$ dans l'hydrogénation du système pur sans solvant à la pression de 930 mm Hg et à la température de 40°C en utilisant 100 mg de complexe dissous dans 20 cm^3 de styrène.

L'hydrogénation du styrène dans les mêmes conditions de température et de pression, catalysée par le complexe $\text{RhCl(DPP) P(C}_6\text{H}_5)_3$ préparé "in situ" donne une vitesse du même ordre de grandeur 0,538 moles $\text{H}_2 \text{ l}^{-1} \text{ mn}^{-1}$ pour 170 mg de $\text{RhCl(DPP) P(C}_6\text{H}_5)_3$ dissous dans 20 cm^3 de styrène.

Dans le tableau VI, nous donnons les bandes Rh-Cl des spectres infra-rouge des complexes du rhodium obtenus avec la dipipéridinophénylphosphine et la dimorpholinophénylphosphine.

TABLEAU VI

Complexes	ν Rh-Cl cm^{-1} nujol
$\text{RhCl}[\text{C}_6\text{H}_5 \text{ P}[\text{N}(\text{CH}_2)_5]_2]_3$	290
$\text{C}_6\text{H}_6 \text{ RhCl}[\text{C}_6\text{H}_5 \text{ P}[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2]_2]_2$	309
$\text{RhCl} \text{ P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	296
$\text{RhCl} \text{ CO}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$	312
$\text{RhClCO}[\text{C}_6\text{H}_5 \text{ P}[\text{N}(\text{CH}_2)_5]_2]_2$	312-269
$\text{RhClCO}[\text{C}_6\text{H}_5 \text{ P}[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2]_2]_2$	289
$\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)[\text{C}_6\text{H}_5 \text{ P}[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2]_2]_2$	312-285

Les spectres infra-rouge ont été effectués sur un appareil Perkin Elmer IR 457 entre 250 et 4000 cm^{-1} . Ils présentent les bandes des aminophosphines correspondantes pratiquement sans déplacement.

IV.4 Action des aminophosphines sur le tris-(triphénylphosphine) - chlororhodium (I)

Les résultats obtenus dans ce domaine indiquent que les aminophosphines ne substituent pas la triphénylphosphine et que l'on ne peut préparer les complexes du type RhCl L_3 (L = aminophosphine) en réalisant la réaction suivante :



On n'observe pas la formation de produit nouveau, même avec un grand excès d'aminophosphine (n de l'ordre de 15), par exemple avec la bisdiéthylamino-phénylphosphine.

Par contre la bisdiphénylphosphinopipérazine (DPP) semble déplacer la triphénylphosphine de $\text{RhCl}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$

A cet effet, on dissout sous atmosphère inerte 370 mg de $\text{RhCl}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$

et 830 mg de DPP dans 30 cm³ de benzène. La solution ainsi préparée est de couleur rouge. Elle est chauffée à 60°C jusqu'à l'obtention d'une couleur jaune. On réduit alors le volume de la solution à un cm³ par évaporation du benzène sous courant d'argon.

L'injection de 25 cm³ de pentane sur ce résidu précipite un produit jaune de point de fusion 114-115°C. L'analyse élémentaire de ce composé correspond à la formule $\text{RhCl}(\text{DPP})_2 (\text{C}_6\text{H}_6)_2$ (% observés : C = 67,71 ; H = 5,65 ; N = 4,61 ; Cl = 2,82 ; P = 10,59 - 2 % théoriques : C = 67,9 ; H = 5,66 ; N = 4,67 ; Cl = 2,97 ; P = 10,15). Le spectre infra-rouge de ce complexe ne présente pas de bande vers 200 cm⁻¹, ce qui permet de penser que le chlore se trouve en dehors de la sphère de coordination, sous forme aminonique comme dans le complexe : $[\text{Rh}(\text{DPE})_2] \text{Cl}$.

La présence des deux noyaux benzéniques liés au rhodium explique vraisemblablement le faible point de fusion observé.

Ce complexe possède un faible pouvoir catalytique en hydrogénation à la température de 60°C.

IV.5 Complexes hydrido.

L'hydrogénation des oléfines catalysée par le tris[triphénylphosphine] chlororhodium procède par le complexe dihydrido $\text{RhClH}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ (S)

où [S] représente une molécule de solvant. En fait, deux complexes hydrido ont été isolés avec la tris(triphénylphosphine) : $\text{RhClH}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ (36) par WILKINSON et Coll., et $\text{RhClH}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$ par SACCO et Coll. (70).

L'action de l'hydrogène sur une solution catalytique de :



conduit à la formation d'un complexe hydrido.

Dans le cas où le coordinat est la dimorpholinophénylphosphine, nous avons fait réagir 120 mg de $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_4$ sur 980 mg $C_6H_5 \text{ P}(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2$ dans de l'acétone. A 40°C on obtient une solution de couleur rouge, l'éthylène est totalement substitué. On fait buller un courant d'hydrogène à travers cette solution refroidie à 20°C. Il se forme aussitôt un précipité jaune abondant, que l'on filtre et sèche sous courant d'hydrogène. Le produit obtenu a un point de fusion de 128-130°C.

L'analyse élémentaire correspond à la formule : $\text{RhClH}_2 \left[C_6H_5 \text{ P}(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2 \right]_2$

(% observés C = 48,13 ; H = 6,40 ; N = 7,90 ; P = 8,76 ; Cl = 5,22

% théoriques C = 47,95 ; H = 6,28 ; N = 7,99 ; P = 8,85 ; Cl = 5,06.)

Le rendement est de 66% par rapport au rhodium. Le spectre infra-rouge a été effectué en atmosphère inerte, en solution dans le nujol. Il présente un pic à 2 078 cm^{-1} et un épaulement à 2 108 cm^{-1} .

Le complexe $\text{RhH}_2\text{Cl} \left[C_6H_5 \text{ P}(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2 \right]_2$ est apparemment stable à

l'air. Cependant le spectre infra-rouge de ce produit effectué à l'air ne présente plus qu'un seul pic, très accentué à 2 080 cm^{-1} .

Ce complexe est peu soluble dans le benzène, il n'agit pas comme catalyseur d'hydrogénation à 20°C et à la pression atmosphérique. A 60°C nous avons observé une faible absorption d'hydrogène, qui s'arrête d'ailleurs rapidement.

Nous avons également mis en évidence, la formation d'un complexe hydrido par bullage d'hydrogène à travers une solution benzénique de $\text{RhCl} \left[C_6H_5 \text{ P} \left[\text{N}(\text{CH}_2)_5 \right]_2 \right]_3$. Le spectre infra-rouge du produit de réaction présente une bande à 2 100 cm^{-1} caractéristique d'une liaison Rh-H. Ce produit peut être cristallisé dans du pentane.

Les fréquences infra-rouges des bandes Rh-H mesurées pour :

$\text{RhClH}_2 \left[C_6H_5 \text{ P}(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2 \right]_2$ ainsi que pour le complexe résultant de

l'action de l'hydrogène sur $\text{RhCl} \left[C_6H_5 \text{ P} \left[\text{N}(\text{CH}_2)_5 \right]_2 \right]_3$ en solution dans le ben-

zène sont plus élevées que celles que l'on observe dans le cas de :

$\text{RhClH}_2 \left[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \right]_2$ (produit isolé ν Rh-H = 2066 - 2051 cm^{-1} (solvant nujol) ;

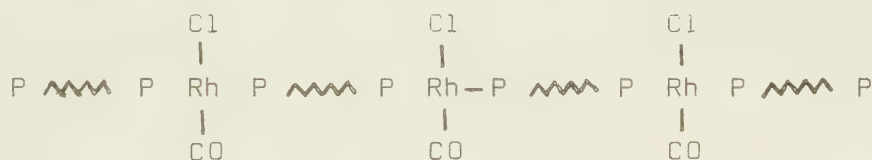
complexe en solution dans le benzène ν Rh-H = 2066 - 2035).

Ceci est sans doute dû à un accroissement de l'électronégativité de la phosphine quand on substitue deux groupes phényles de la triphénylphosphine par deux radicaux pipéridine ou morpholine.

IV.6 Conclusion sur l'isolement des complexes du rhodium avec les aminophosphines.

La préparation de complexes du type RhClL_3 ne peut se faire par action directe des aminophosphines sur le trichlorure de rhodium. Le tétracarbonyle $\mu\mu'$ dichlorodirhodium réagit sur les aminophosphines pour donner des complexes du type RhClCOL_2 qui sont des catalyseurs de décarbonylation des aldéhydes comme $\text{RhCl}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$ (71). Ils ne possèdent pas d'action catalytique hydrogénante à la pression atmosphérique et à des températures de l'ordre de 25°C .

Le haut point de fusion ($>345^\circ\text{C}$) du complexe carbonyle obtenu avec la bisdiphénylphosphinopipérazine (DPP) permet de penser qu'il se présente sous forme de polymère du type :



La seule voie qui nous a permis d'isoler des catalyseurs d'hydrogénation en utilisant des aminophosphines comme coordinats est la substitution des oléfines des complexes $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_4$ ou $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{C}_8\text{H}_{14})_4$. Suivant la concentration de phosphine employée, nous avons ainsi préparé des complexes du type $\text{RhClL}_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ ($\text{L} = \text{C}_6\text{H}_5 \text{P}(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2)_2$, $\text{C}_6\text{H}_5 \text{P}(\text{N}(\text{CH}_2)_5)_2$ ou les complexes $\text{RhCl}\{\text{C}_6\text{H}_5[\text{P}(\text{N}(\text{CH}_2)_5)_2]\}_3$ et $\text{C}_6\text{H}_5 \text{RhCl}[\text{C}_6\text{H}_5 \text{P}(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2)_2]_2$.

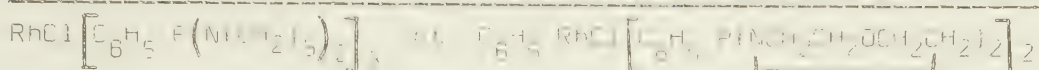
Le complexe éthylénique $\text{RhCl}[\text{C}_6\text{H}_5 \text{P}(\text{N}(\text{CH}_2)_5)_2]_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ est un catalyseur d'hydrogénation moins actif que $\text{RhCl}[\text{C}_6\text{H}_5(\text{P}(\text{N}(\text{CH}_2)_5)_2)]_3$ par suite du caractère π accepteur de l'éthylène.

Les aminophosphines ne peuvent se substituer à la triphénylphosphine du tris[triphénylphosphine]chlororhodium(I), par contre une diphosphine aminée comme la bisdiphénylphosphinopipérazine peut déplacer la triphénylphosphine de $\text{RhCl}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$

L'action de l'hydrogène sur $\text{RhCl}[\text{C}_6\text{H}_5(\text{P}(\text{N}(\text{CH}_2)_5)_2)_3]$ et sur $\text{C}_6\text{H}_6 \text{RhCl}[\text{C}_6\text{H}_5 \text{P}(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2]_2$ conduit à la formation de complexe hydrido.

La dipipéridinophénylphosphine et la dimorpholinophénylphosphine donnent des complexes de propriétés différentes. C'est ainsi que le complexe $\text{RhClL}_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ est plus stable à l'air quand L représente la dimorpholinophénylphosphine, il en est de même du dérivé hydrido $\text{RhClH}_2[\text{C}_6\text{H}_5 \text{P}(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2]_2$ qui est peu sensible à l'air contrairement au dérivé correspondant de la dipipéridinophénylphosphine. Enfin, la substitution totale des oléfines de $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_4$ ou $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{C}_8\text{H}_{14})_4$ conduit à $\text{C}_6\text{H}_6 \text{RhCl}[\text{C}_6\text{H}_5 \text{P}(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2]_2$ d'une part et à $\text{RhCl}[\text{C}_6\text{H}_5 \text{P}(\text{N}(\text{CH}_2)_5)_2]_3$ d'autre part, suivant l'aminophosphine utilisée. Il faut aussi noter que d'une façon générale la solubilité dans le benzène des complexes synthétisés à partir de la dimorpholinophénylphosphine est beaucoup plus faible que celle des complexes correspondants de la dipipéridinophénylphosphine, ce qui rend ces derniers plus intéressants.

V. ELEMENTS DE CINETIQUE DE L'HYDROGENATION DES OLEFINES CATALYSEES PAR



Parmi les complexes que nous avons synthétisés avec les aminophosphines $\text{RhCl}[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{N}(\text{CH}_2)_5)_2]_3$ et $\text{C}_6\text{H}_6\text{RhCl}[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2]_2$ sont tous deux d'excellents catalyseurs d'hydrogénation. Aussi nous sommes nous intéressés à l'étude cinétique des hydrogénations catalysées par ces complexes en vue d'approcher le mécanisme réactionnel par lequel ils procèdent, et à l'examen de leur réactivité vis à vis de quelques oléfines.

Cependant ces deux catalyseurs ont des comportements différents. Le premier se dissout en grande quantité dans de nombreux solvants organiques (benzène, toluène, acétone, solvants chlorés), il présente une certaine solubilité dans les éthers, les hydrocarbures insaturés comme l'heptane. Par contre $\text{C}_6\text{H}_6\text{RhCl}[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2]_2$ est peu soluble dans le benzène (on atteint la saturation avec une concentration de l'ordre d'une millimole l^{-1}), mais est très soluble, sans décomposition, dans le tétrachlorure de carbone (spectre R.M.N inchangé). Nous avons effectué les essais d'hydrogénation avec ce catalyseur à la température de 35°C en utilisant le benzène comme solvant ; à cette température la solution est parfaitement homogène pour des concentrations inférieures à deux millimoles l^{-1} .

Du point de vue expérimental l'appareillage est celui que nous avons décrit précédemment (II.fig.1). Le volume de la solution est de vingt ou trente cm^3 . On peut introduire dans le réacteur chacun des deux catalyseurs considérés, soit sous sa forme isolée en évitant soigneusement de le mettre en contact avec l'air, ou le former "in situ" par action de six aminophosphines sur $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{C}_8\text{H}_{14})_4$ en solution. L'expérience montre que les résultats obtenus sont les mêmes du point de vue cinétique. Dans tous les essais d'hydrogénation, on injecte d'abord le solvant, on agite sous hydrogène de façon à obtenir une solution homogène qui est de couleur jaune, puis on introduit l'oléfine qui a été préalablement passée sur alumine, distillée sur sodium et saturée en argon. En présence d'oléfine, la solution catalytique devient rouge, orange ou jaune foncé suivant la nature de l'oléfine. La couleur de la solution rend ainsi compte du degré de complexation de l'oléfine avec le catalyseur. L'agitation en présence d'hydrogène redonne la couleur jaune.

Les résultats portés dans le tableau VII nous permettent de comparer l'activité catalytique de $\text{RhCl}[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{N}(\text{CH}_2)_5)_2]_3$ et de $\text{C}_6\text{H}_6\text{RhCl}[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2]_2$ par rapport à celles des complexes du rhodium et du ruthénium les plus connus et les plus utilisés dans l'hydrogénation des oléfines terminales. Cette comparaison est faite à faible concentration en catalyseur, car c'est dans ces conditions qu'elle est la plus significative.

TABLEAU VII

Volume de la solution cm ³	Catalyseur	Oléfine	V_i cm ³ H ₂ min ⁻¹	PH ₂ mm Hg
20	RhCl [C ₆ H ₅ P(N(CH ₂) ₅) ₂] ₃ = 1,25 10 ⁻³ ml ⁻¹	[Héxène 1] = 1,33 ml ⁻¹	566	890
60	RuClH [P(C ₆ H ₅) ₃] ₃ = 0,834 10 ⁻³ ml ⁻¹ (72)	[Héptène 2] = 1,183 ml ⁻¹	260	500
60	RhCl [P(C ₆ H ₅) ₃] ₃ = 0,834 10 ⁻³ ml ⁻¹ (72)	[Héptène 1] = 1,183 ml ⁻¹	15	500
60	Rh HCO[P(C ₆ H ₅) ₃] ₃ = 0,834 10 ⁻³ ml ⁻¹ (72)	[Héptène 1] = 1,183 ml ⁻¹	8	500
30	C ₆ H ₆ RhCl [C ₆ H ₅ P(NCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂) ₂] ₂ = 1,08 10 ⁻³ ml ⁻¹	[Hexène 1] = 1,067 ml ⁻¹	233	925

V_i représente la vitesse initiale; la température de la réaction pour tous ces essais est 25°C, sauf dans le dernier cas (C₆H₆ RhCl [C₆H₅ P(NCH₂CH₂OCH₂CH₂)₂]₂) où elle est de 35°C. Le solvant est le benzène.

On voit dans le tableau VII que les deux complexes du rhodium (I) avec les aminophosphines présentent une activité bien meilleure que RhCl [P(C₆H₅)₃]₃ et que l'action hydrogénante du tris(dipibéridyldiisocynéylphosphine)chlororhodium (I) est même supérieure à celle de RuCl H [P(C₆H₅)₃]₃ qui est pourtant remarquable.

Ainsi, les réactions d'hydrogénation catalysées par les complexes du rhodium (I) avec C₆H₅ [P(NCH₂)₅]₂ et C₆H₅ P(NCH₂CH₂OCH₂CH₂)₂ sont très rapides comme le montre le tableau VIII.

TABLEAU VIII

Catalyseur	Concentration	Héxène 1 ml ⁻¹	Vi ml ⁻¹ mn ⁻¹	t°C	vcm ³	τ
RhCl[C ₆ H ₅ P[N(CH ₂) ₅] ₂] ₃	1,25 10 ⁻³ ml ⁻¹	0,533	0,61	25	30	32 secondes
C ₆ H ₆ RhCl[C ₆ H ₅ P[N(CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂) ₂] ₂] ₂	1,08 10 ⁻³ ml ⁻¹	0,533	0,345	35	30	64 secondes

v désigne le volume de la solution (solvant benzène); τ est le temps de demi réaction ; la pression d'hydrogène pour ces essais est voisine de 900 mm Hg.

Les résultats de ces essais préliminaires de l'hydrogénation de l'héxène 1 indiquent que RhCl[C₆H₅ P(N(CH₂)₅)₂]₃ est un catalyseur d'hydrogénation plus actif que :
C₆H₆ RhCl[C₆H₅ P(NCH₂CH₂OCH₂CH₂)₂]₂. Ceci est confirmé par les essais d'hydrogénation du cyclopentène effectués en vue d'établir l'ordre par rapport au rhodium avec chacun de ces catalyseurs.

V.1. Influence de la concentration en rhodium sur la vitesse initiale d'hydrogénation du cyclopentène.

Les résultats obtenus avec $\text{RhCl}[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{N}(\text{CH}_2)_5)_2]_3$ sont présentés dans le tableau IX. Les conditions expérimentales sont les suivantes : température du réacteur 25°C, pression d'hydrogène 930 mm Hg, le solvant est le benzène. La concentration en cyclopentène est $0,566 \text{ Ml}^{-1}$.

TABEAU IX

$[\text{Rh}] \text{ Ml}^{-1} \times 10^3$	$\log. [\text{Rh}] + 3$	$v_i \text{ Ml}^{-1} \text{ min}^{-1}$	$\log. v_i$
0,575	- 0,240	0,264	- 0,579
0,68	-0,168	0,294	- 0,532
1,25	- 0,096	0,526	-0,278
1,79	+ 0,252	0,650	- 0,187
3,17	+ 0,501	0,825	- 0,084
4,62	+ 0,664	1,015	+ 0,006
6,35	+ 0,802	1,175	+ 0,080

L'étude de l'influence de la concentration en $\text{C}_6\text{H}_5\text{RhCl}[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)]_3$ sur la vitesse initiale d'hydrogénation a été effectuée à la température de 35°C. La pression d'hydrogène a été fixée à 925 mm Hg ; le solvant est le benzène, la concentration en cyclopentène est $0,566 \text{ Ml}^{-1}$ (tableau X).

TABLEAU X

$[\text{Rh}] \text{ Ml}^{-1} \times 10^3$	$\log. [\text{Rh}] + 4$	$\text{Vi Ml}^{-1} \text{ mn}^{-1}$	$\log. \text{Vi}$
0,357	0,553	0,162	0,209
0,723	0,869	0,325	0,508
1,05	1,020	0,415	0,618
1,37	1,143	0,453	0,656
1,95	1,290	0,563	0,760

Dans les tableaux IX et X Vi désigne la vitesse initiale d'hydrogénation.

Sur la figure 7, nous remarquons que les deux courbes représentant les fonctions $\text{Vi} = f [\text{Rh}]$ sont pratiquement confondues jusqu'à la concentration en rhodium égale à une millimole l^{-1} . Après une millimole l^{-1} la courbe relative à $\text{RhCl}[\text{C}_6\text{H}_5 \text{P}(\text{N}(\text{CH}_2)_5)_2]_3$ se situe au dessus de celle correspondant à

$\text{C}_6\text{H}_6 \text{RhCl}[\text{C}_6\text{H}_5 \text{P}(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2]_2$. Ainsi en dehors de sa meilleure solubi-

lité dans le benzène le trisdipipéridinophénylphosphine chlororhodium (I) possède une activité catalytique plus grande que $\text{C}_6\text{H}_6 \text{RhCl}[\text{C}_6\text{H}_5 \text{P}(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2]_2$ en hydrogénation.

Du point de vue quantitatif les fonctions $\log. V_i = f(\log [Rh])$ sont représentées par des courbes pour lesquelles les tangentes permettent de définir un ordre formel à diverses concentrations en rhodium. Avec $RhCl[C_6H_5P[N(CH_2)_5]_2]_3$ on a ainsi une tangente de pente 1 pour la concentration en rhodium égale à 0,5 millimole l^{-1} , la valeur de la pente de la tangente pour une concentration en rhodium de 1,6 millimole l^{-1} n'est plus que de 0,7 puis la courbe peut être assimilée à une droite de pente 0,5 (fig.8).

Ainsi l'ordre formel est voisin de 1 pour les faibles concentrations en rhodium (jusqu'à 1,2 millimole l^{-1} de catalyseur environ) ; pour une concentration supérieure en rhodium, la formation probable de dimères de façon importante fait baisser l'ordre jusqu'à la valeur 0,5. Il est à noter que la concentration à laquelle l'ordre par rapport au rhodium atteint la valeur limite de 0,5 correspond du point de vue qualitatif au changement de couleur de la solution. La solution oléfinique qui est jaune en présence d'hydrogène pour une concentration en rhodium inférieure ou égale à 1,79 millimole l^{-1} , devient rouge pour la concentration de 3,17 millimoles. Au fur et à mesure de l'avancement de la réaction la couleur devient orange puis jaune.

Dans le cas de $C_6H_6 RhCl[C_6H_5P[N(CH_2CH_2OCH_2CH_2)_2]_2]_2$ l'ordre est pratiquement 1 jusqu'à la concentration d'une millimole l^{-1} en rhodium et est ensuite voisin de 0,5 (fig.9).

Stabilité des catalyseurs $RhCl[C_6H_5P[N(CH_2)_5]_2]_3$ et

$C_6H_6 RhCl[C_6H_5P[N(CH_2CH_2OCH_2CH_2)_2]_2]_2$ en solution.

L'injection de cyclopentène à la fin de l'hydrogénation de cette oléfine catalysée par $RhCl[C_6H_5P[N(CH_2)_5]_2]_3$ permet d'observer une nouvelle vitesse initiale du même ordre que la précédente, pour une même concentration d'oléfine.

Par contre, si on agite trente minutes environ, la solution de $C_6H_6 RhCl[C_6H_5P[N(CH_2CH_2OCH_2CH_2)_2]_2]_2$ après la fin de la réaction, il se forme en présence d'hydrogène un produit de couleur jaune qui a le même spectre infrarouge et le même point de fusion que le complexe hydrido que nous avons isolé $RhClH_2[C_6H_5P[N(CH_2CH_2OCH_2CH_2)_2]_2]_2$. Une deuxième injection d'oléfine ne conduit pas à une nouvelle absorption d'hydrogène.

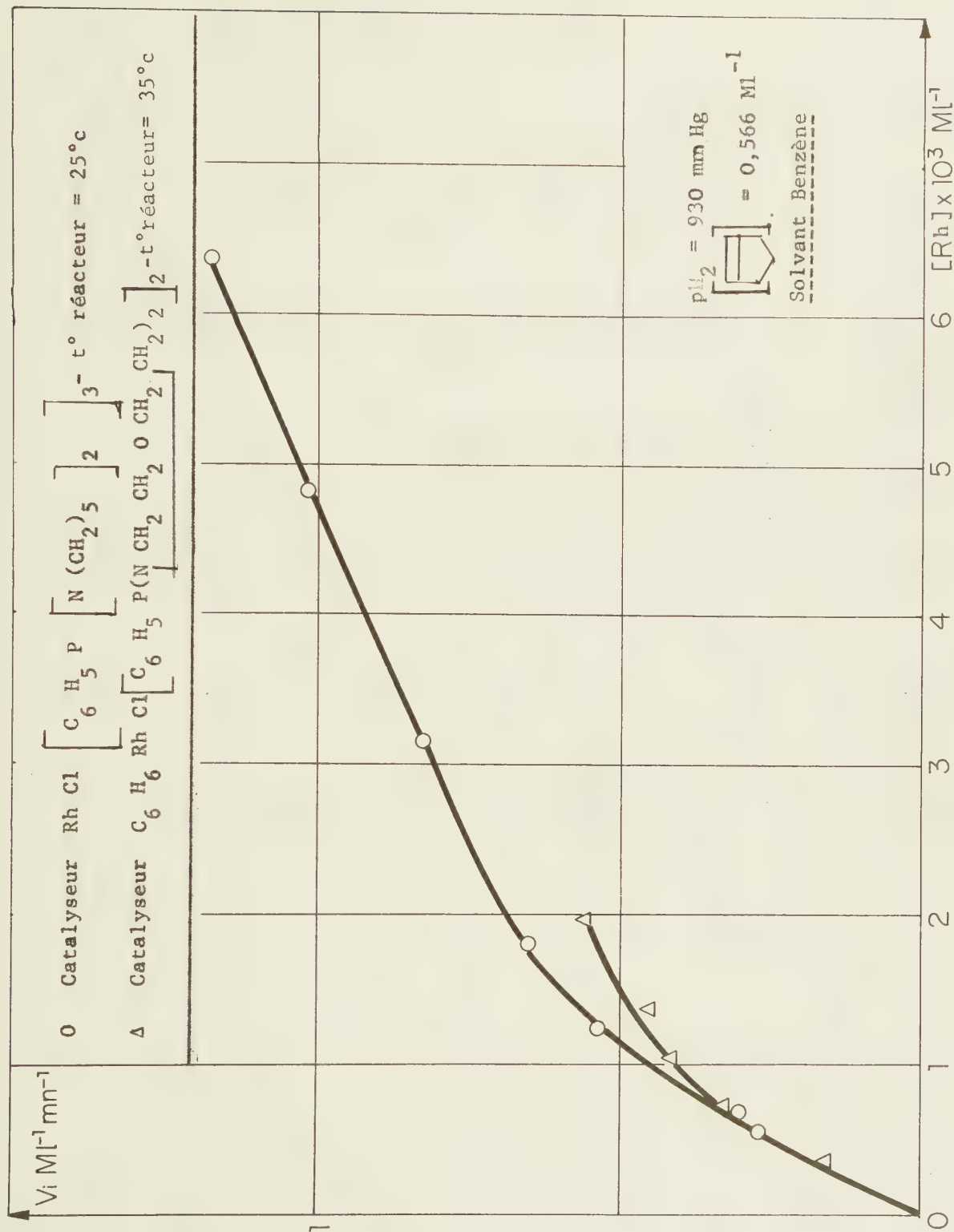


FIGURE 7

HYDROGENATION DU CYCLOPENTENE

Influence de la concentration en Rhodium sur la vitesse initiale d'hydrogénation

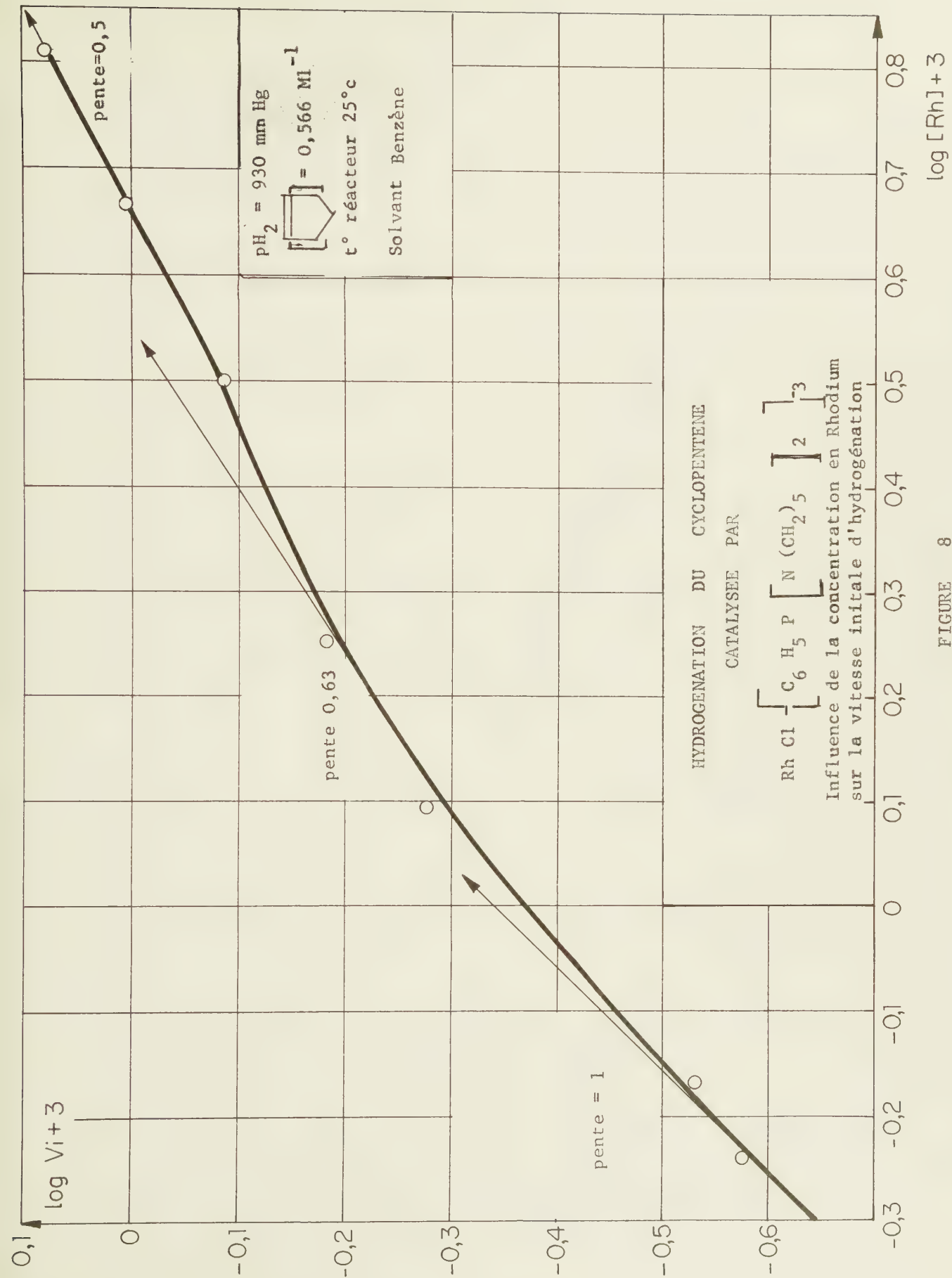


FIGURE 8

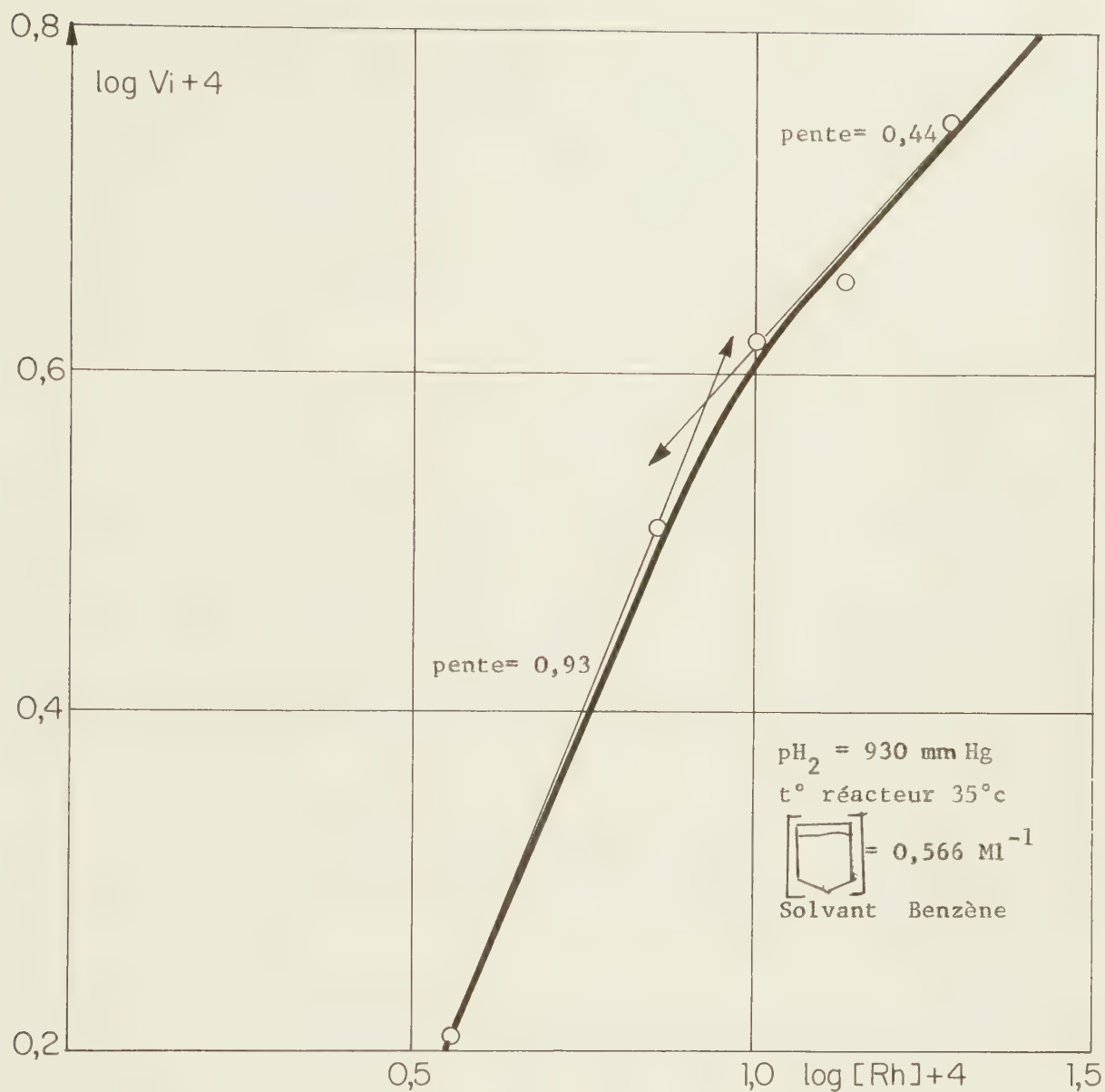
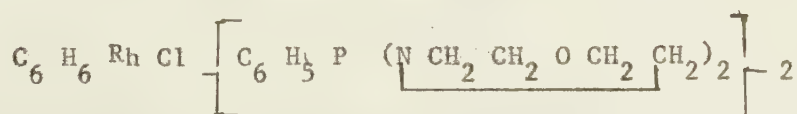


FIGURE 9

HYDROGENATION DU CYCLOPENTENE
CATALYSEE PAR



Influence de la concentration en Rhodium
sur la vitesse initiale d'hydrogénation

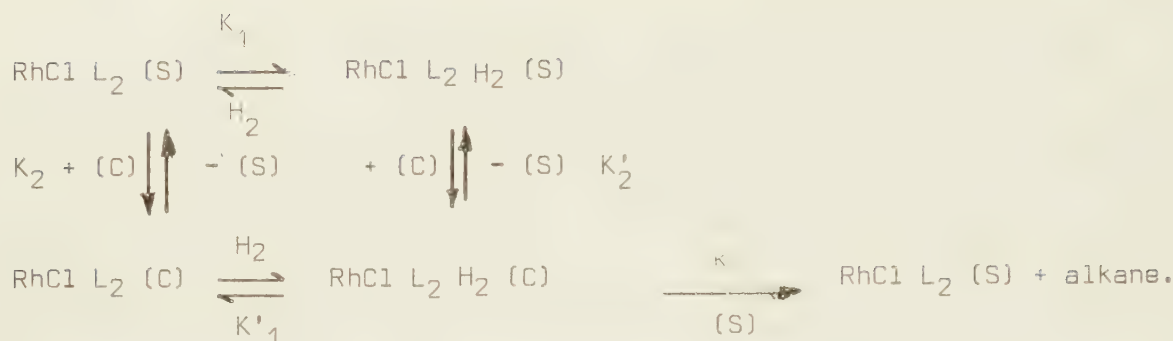
Ainsi $\text{RhCl}[\text{C}_6\text{H}_5 \text{ P}(\text{N}(\text{CH}_2)_5)_2]_3$ est un catalyseur d'hydrogénation plus intéressant que $\text{C}_6\text{H}_6 \text{ RhCl}[\text{C}_6\text{H}_5 \text{ P}(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2]_2$ par sa grande solubilité dans le benzène et par le fait qu'il ne se dégrade pas au cours de la réaction, en ne donnant pas lieu à un complexe hydrido trop stable comme : $\text{RhClH}_2[\text{C}_6\text{H}_5 \text{ P}(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2]_2$. Pour ces raisons, nous avons étudié la cinétique des réactions d'hydrogénation des oléfines catalysée par $\text{RhCl}[\text{C}_6\text{H}_5 \text{ P}(\text{N}(\text{CH}_2)_5)_2]_3$ principalement. Afin d'interpréter les résultats obtenus dans ce domaine, nous allons présenter un mécanisme réactionnel selon lequel nous discuterons la cinétique.

V.2. Schéma réactionnel selon lequel la cinétique sera discutée.

Le mécanisme réactionnel proposé par WILKINSON et Coll. (36) pour l'hydrogénation des oléfines catalysée par $\text{RhCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3$ considère les deux voies possibles conduisant à la formation de l'alkane, attaque de l'oléfine sur le complexe dihydrido $\text{RhCl L}_2 \text{H}_2(\text{S})$ en donnant un complexe intermédiaire avec l'oléfine ou attaque de la molécule d'hydrogène sur le complexe oléfinique. La vitesse d'hydrogénation est alors, d'après leur schéma fonction de deux constantes de vitesse. Les auteurs admettent alors que l'une de ces constantes de vitesse est nulle, c'est à dire celle de l'attaque de l'hydrogène sur le complexe oléfinique.

Mais comme le fait remarquer CANDLIN et OLDHAM (68) une telle considération ne correspond vraisemblablement pas à la réalité chimique. En fait, les mesures d'analyse physique et cinétique ne permettent pas à l'heure actuelle de se prononcer sur la prédominance de telle ou telle voie dans le processus chimique.

On peut considérer en toute logique que l'espèce chimique déterminante est du type $\text{RhCl L}_2 \text{H}_2 (\text{C})$ ou C désigne l'oléfine, ce complexe intermédiaire résultant indifféremment de l'attaque de l'oléfine sur le complexe hydrido ou de l'hydrogène sur le complexe oléfinique. C'est pourquoi, nous proposons le schéma réactionnel suivant qui permet tout en tenant compte de la complexité de l'action catalytique d'exprimer la vitesse en fonction d'une seule constante de vitesse.



L'expression de la vitesse se traduit alors par :

$$V = \frac{k(K_1 K'_2 + K_2 K'_1) [\text{Rh}] [\text{C}] \text{pH}_2}{1 + K_1 \text{pH}_2 + K_2 [\text{C}] + (K_1 K'_2 + K_2 K'_1) \text{pH}_2 [\text{C}]} \quad (\text{I})$$

où pH_2 désigne la pression d'hydrogène, $[\text{Rh}]$ la concentration en rhodium et $[\text{C}]$ la concentration en oléfine.

En vertu de la thermodynamique on peut affirmer que les constantes d'équilibre répondent à la loi $K_1 K'_2 = K_2 K'_1$.

On peut considérer en outre que le complexe hexacoordiné $\text{RhCl L}_2 \text{ H}_2 \text{ (C)}$ est très instable et par la même occasion en faible concentration par rapport aux autres formes de complexes du rhodium ; il n'est d'ailleurs jamais observé par les méthodes physiques alors que les formes $\text{RhCl L}_2 \text{ H}_2$ et $\text{RhCl L}_2 \text{ (C)}$ ont pu être mises en évidence : on en déduit que le terme $(K_1 K'_2 + K_2 K'_1) \text{pH}_2 [\text{C}]$ est négligeable par rapport aux autres termes du dénominateur. On a alors :

$$V = \frac{2k K_1 K'_2 [\text{Rh}] [\text{C}] \text{pH}_2}{1 + K_1 \text{pH}_2 + K_2 [\text{C}]} = \frac{2k K_2 K'_1 [\text{Rh}] [\text{C}] \text{pH}_2}{1 + K_1 \text{pH}_2 + K_2 [\text{C}]} \quad (\text{II})$$

En fait comme nous l'avons vu avec $\text{RhCl}[\text{C}_6\text{H}_5 \text{ P}(\text{N}(\text{CH}_2)_5)_2]_3$ et $\text{C}_6\text{H}_6 \text{ RhCl}[\text{C}_6\text{H}_5 \text{ P}(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2]_2$ la vitesse n'est pas une expression linéaire de la concentration en rhodium, l'ordre étant 1 pour les faibles concentrations en rhodium et diminuant rapidement en indiquant la formation de dimère vraisemblablement inactif ; aussi en toute rigueur la vitesse doit s'exprimer de la façon suivante :

$$V = \frac{2k K_1 K'_2 f[\text{Rh}][\text{C}] p\text{H}_2}{1 + K_1 p\text{H}_2 + K_2 [\text{C}]} = \frac{2k K_2 K'_1 f[\text{Rh}][\text{C}] p\text{H}_2}{1 + K_1 p\text{H}_2 + K_2 [\text{C}]} \quad (\text{III})$$

Nos essais de cinétique étant effectués en général avec des concentrations en rhodium de l'ordre de la millimole, c'est à dire dans une zone où la variation en fonction du rhodium est presque linéaire, nous allons examiner si l'expression (II) peut rendre compte en première approximation des résultats obtenus.

V.3. Influence de la concentration en oléfine sur la vitesse initiale de l'hydrogénation de l'héxène 1 catalysée par $\text{RhCl}[\text{C}_6\text{H}_5 \text{ P}(\text{N}(\text{CH}_2)_5)_2]_3$

Les essais ont été effectués à la température de 25°C dans le réacteur et à la pression d'hydrogène de 880 mm Hg avec trois concentrations en catalyseurs 0,625 millimole l^{-1} , 1,25 millimole l^{-1} et 1,875 millimole l^{-1} , le solvant utilisé est le benzène.

Dans le tableau XI, nous avons porté les concentrations en héxène 1 les vitesses initiales, les inverses des concentrations en hexène 1 et les inverses des vitesses initiales.

TABLEAU XI

$[C]$ Ml^{-1}	$[Rh] = 0,625 \cdot 10^{-3} Ml^{-1}$		$[Rh] = 1,25 \cdot 10^{-3} Ml^{-1}$		$[Rh] = 1,675 \cdot 10^{-3} Ml^{-1}$			
	$Vi Ml^{-1} mn^{-1}$	$\frac{1}{Vi} Ml^{-1} mn$	$Vi Ml^{-1} mn^{-1}$	$\frac{1}{Vi} Ml^{-1} mn$	$[C]$ Ml^{-1}	$\frac{1}{[C]}$ Ml^{-1}	$Vi Ml^{-1} mn^{-1}$	$\frac{1}{Vi} Ml^{-1} mn$
0,400	0,255	3,92	0,530	1,85	0,40	2,5	0,645	1,55
0,533	0,303	3,28	0,610	1,640	0,46	2,084	0,667	1,5
0,717	0,351	2,77	0,716	1,398	0,559	1,79	0,800	1,242
1,33	0,421	2,36	0,915	1,091	0,72	1,39	0,805	1,242
2,395			1,035	0,966	1,4	0,715	0,953	1,05

Dans la figure 10 nous avons représenté l'évolution des vitesses initiales en fonction des concentrations initiales en hexène 1 pour les différentes valeurs de la concentration en catalyseur. On remarque ainsi que l'ordre n'est pas un par rapport à l'oléfine.

Par contre, on observe une linéarité entre $\frac{1}{V_i}$ et $\frac{1}{C}$ (fig.11). La pente de la droite obtenue est 0,90 mn pour $Rh = 0,625$ millimole l^{-1} , 0,463 mn pour $[Rh] = 1,25$ millimole l^{-1} et 0,350 pour $[Rh] = 1,875$ millimole l^{-1} .

Dans le tableau XII nous présentons les valeurs de l'inverse de la pente, a, de l'inverse de l'ordonnée à l'origine, b, du rapport $\frac{a}{b}$ et du rapport $\frac{b}{[Rh]}$ pour les trois concentrations en rhodium utilisées.

TABEAU XII

$[Rh] \times 10^3 \text{ Mole } l^{-1}$	$a \text{ mn}^{-1}$	$b \text{ Moles } l^{-1} \text{ mn}^{-1}$	$\frac{a}{b} \text{ Moles}^{-1} l$	$\frac{b}{[Rh]} \text{ mn}^{-1} \times 10^{-3}$
0,625	1,11	0,616	1,805	0,985
1,25	2,16	1,29	1,675	1,03
1,875	2,86	1,39	2,06	0,744

La fonction $\frac{1}{V_i} = f \frac{1}{[C]}$ peut ainsi s'écrire :

$$\frac{1}{V_i} = \frac{1}{a[C]} + \frac{1}{b}$$

Le rapport ordonnée à l'origine est pratiquement constant pour les trois concentrations de rhodium utilisées.

Le rapport $\frac{b}{[Rh]}$ présente sensiblement la même valeur pour 0,625 millimole de rhodium et 1,25 millimole de rhodium, mais devient plus faible pour 1,875 millimole de rhodium.

L'équation (II) permet de donner une signification aux rapports $\frac{a}{b}$ et $\frac{b}{[Rh]}$

En effet la vitesse s'écrit selon cette expression :

$$V_i = \frac{2k K_2 K'_1 [Rh][C] p_{H_2}}{1 + K_1 p + K_2 [C]}$$

$$\frac{1}{V_i} = \frac{1 + K_1 p_{H_2}}{2k K_2 K'_1 [Rh] p_{H_2}} \frac{1}{[C]} + \frac{1}{2k K'_1 [Rh] p_{H_2}}$$

$$\frac{1}{V_i} = \frac{1}{a[C]} + \frac{1}{b}$$

$$\text{avec } a = \frac{2k K_2 K'_1 p_{H_2} [Rh]}{1 + K_1 p_{H_2}} \quad \text{et} \quad b = 2k K'_1 [Rh] p_{H_2}$$

le rapport $\frac{a}{b}$ est alors égal à $\frac{K_2}{1 + K_1 p_{H_2}}$ et se réduit à K_2 pour les faibles pressions d'hydrogène car $K_1 p_{H_2}$ devient négligeable par rapport à 1 : nous verrons dans la partie V.5 le cas pour une atmosphère d'hydrogène. Le rapport $\frac{a}{b}$ représente alors la constante de complexation de $RhCl L_2 (S)$ avec l'oléfine.

Le rapport $\frac{b}{[Rh]}$ est égal à $2k K'_1 p_{H_2}$ et rend ainsi compte à pression constante de la constante de vitesse à un facteur près. Nous avons vu que l'ordre formel par rapport au rhodium devient rapidement inférieur à 1, pour des concentrations de catalyseur supérieures à 1,2 millimole l^{-1} , ainsi la valeur du rapport $\frac{b}{[Rh]}$ pour 1,875 millimole l^{-1} de rhodium s'écarte des valeurs de ce rapport pour les concentrations en rhodium égale à 0,625 millimole l^{-1} et 1,25 millimole l^{-1} .

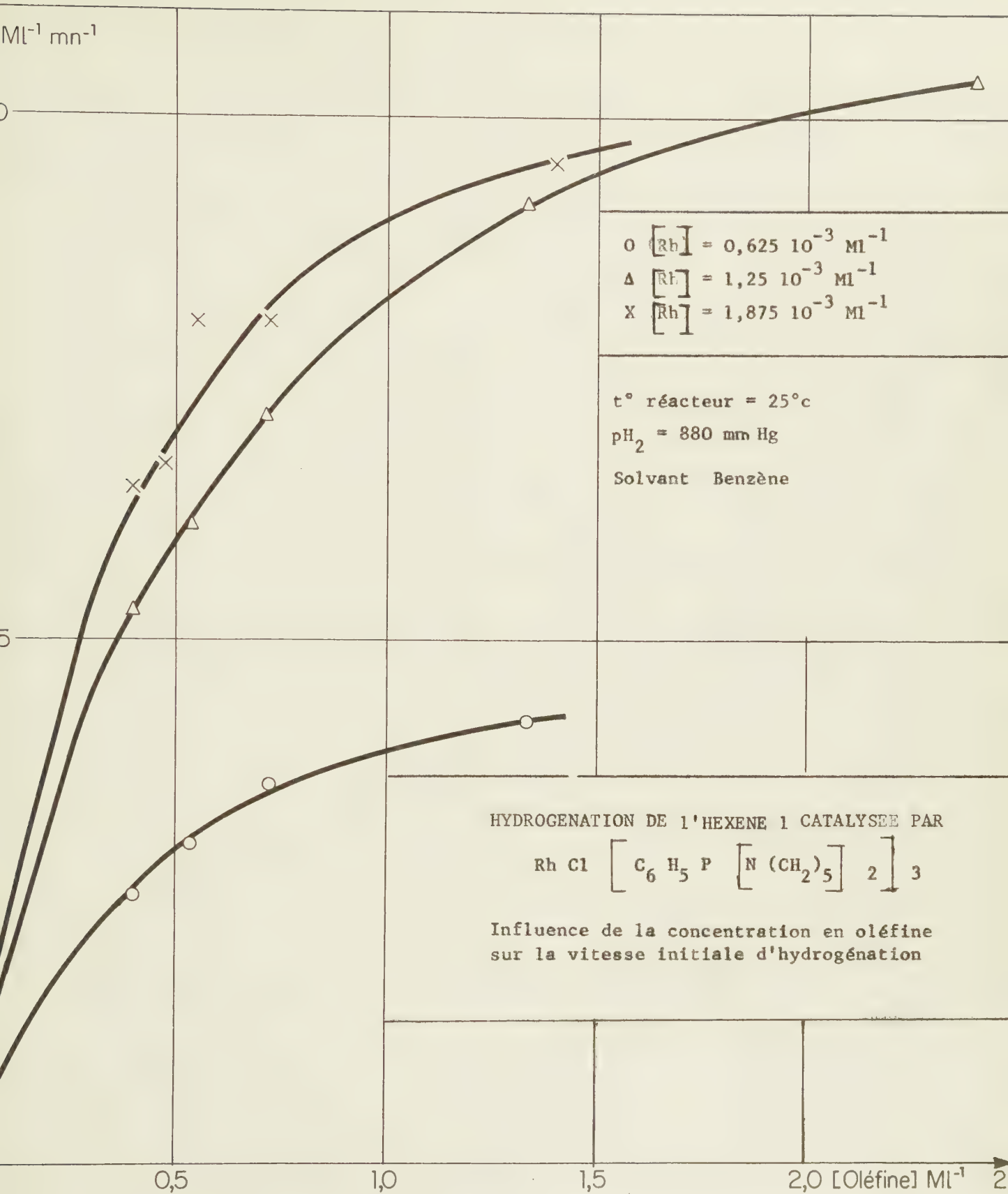


FIGURE 10

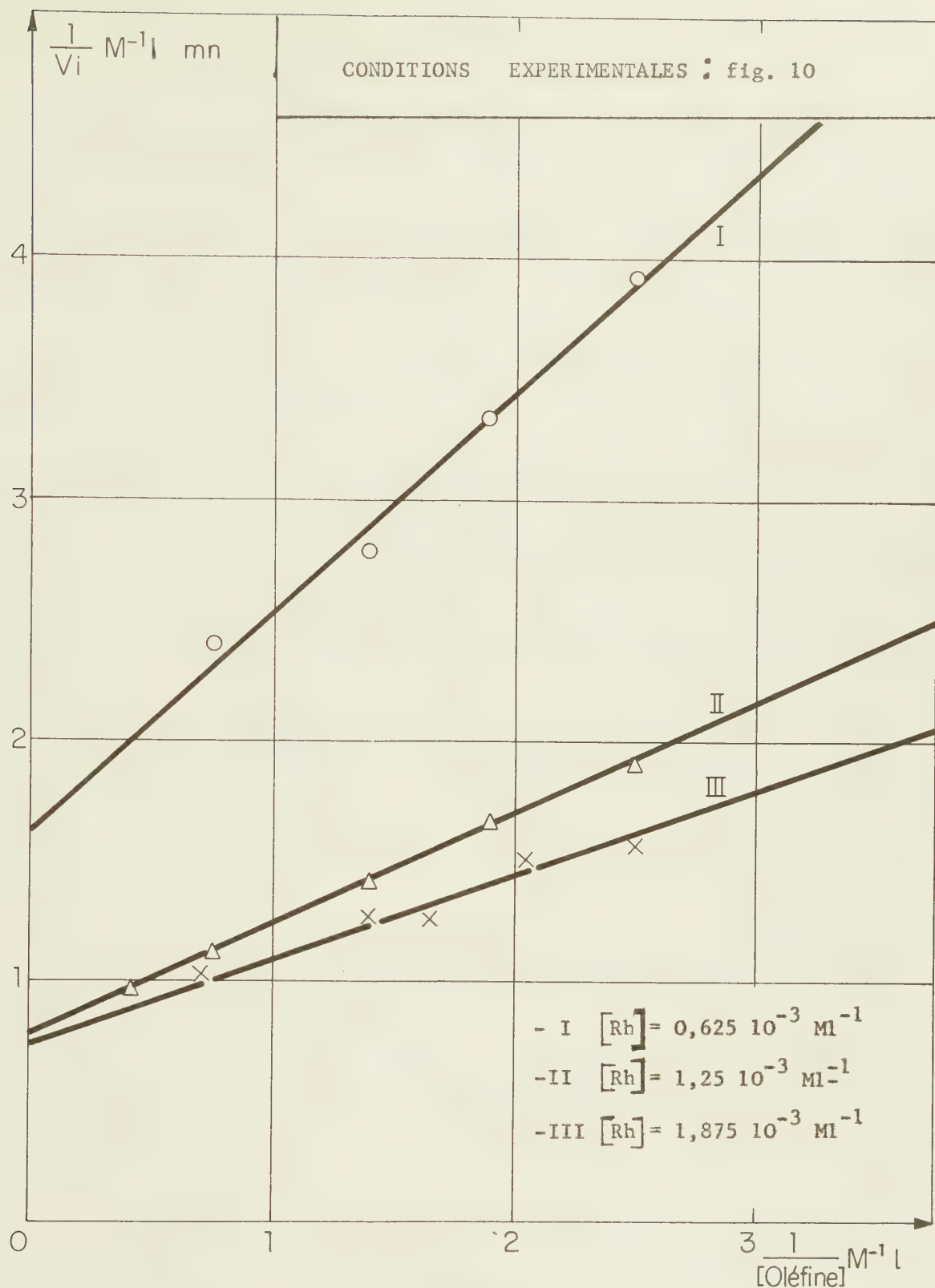


FIGURE 11

HYDROGENATION DE L'HEXENE 1 CATALYSEE PAR



V.4. Influence de la nature de l'oléfine sur la réaction d'hydrogénation.

Dans le tableau XIII nous avons rassemblé les vitesses initiales d'hydrogénation observées avec diverses oléfines en utilisant comme catalyseur $\text{RhCl}[\text{C}_6\text{H}_5 \text{ P}(\text{N}(\text{CH}_2)_5)_2]_3$ principalement.

L'examen du tableau XIII nous conduit à plusieurs remarques :

- le cyclohexène est hydrogéné vingt fois moins rapidement que le cyclopentène avec $\text{RhCl}[\text{C}_6\text{H}_5 \text{ P}(\text{N}(\text{CH}_2)_5)_2]_3$;

- le méthyl 2 pentène 1 est hydrogéné neuf fois moins vite que l'hexène 1 avec le même catalyseur. La courbe représentant la fonction $V_i = f(\text{Méthyl 2 pentène 1})$ est pratiquement linéaire entre 0 et $2,5 \text{ Ml}^{-1}$ (fig 12). On peut noter de plus que l'injection de cette oléfine ne change pas la couleur de la solution catalytique en présence d'hydrogène, la couleur reste jaune. Il semble donc qu'il y ait une faible complexation de $\text{RhCl}[\text{C}_6\text{H}_5 \text{ P}(\text{N}(\text{CH}_2)_5)_2]_3$ avec le méthyl 2 pentène 1.

- le 1-3 cyclooctadiène n'est pas hydrogéné à 25°C et à une pression voisine de la pression atmosphérique lorsqu'on utilise $\text{RhCl}[\text{C}_6\text{H}_5 \text{ P}(\text{N}(\text{CH}_2)_5)_2]_3$.

Dans la figure 12, nous présentons la variation d'activité catalytique en fonction de la concentration initiale d'oléfine dans l'hydrogénation de l'hexène 1, du cyclopentène 1, du méthyl 2 pentène 1, et du cyclohexène catalysée par $\text{RhCl}[\text{C}_6\text{H}_5 \text{ P}(\text{N}(\text{CH}_2)_5)_2]_3$. On voit que toutes les courbes s'infléchissent au fur et à mesure que la concentration en oléfine croît. Les courbes représentant les fonctions $\frac{1}{V_i} = f\left(\frac{1}{[C]}\right)$ correspondantes sont des droites (fig. 13, 14, 15).

On observe de même cette linéarité dans le cas de l'hydrogénation du cyclohexène (fig. 13), de l'hexène 1 et du cyclopentène (fig. 16) catalysée par $\text{C}_6\text{H}_6 \text{ RhCl}[\text{C}_6\text{H}_5 \text{ P}(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2]_2$.

Dans le tableau XIV nous présentons les valeurs de a , b , $\frac{a}{b}$, $\frac{b}{[\text{Rh}]}$ que nous avons calculées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de toutes ces droites.

TABLEAU XIII

La température du réacteur est 25°C, la concentration en rhodium est 1,25 millimole l⁻¹ et la concentration en oléfine est 0,4 Ml⁻¹ sauf exception, le solvant est le benzène.

Oléfine	Catalyseur	Vi Ml ⁻¹ mn ⁻¹	pH ₂ mm Hg	Remarques
Héxène 1	RhCl [C ₆ H ₅ P(N(CH ₂) ₅) ₂] ₃	0,530	880	
Styrène	- Idem -	0,521	890	[Styrène]=0,437 ml ⁻¹
Méthyl 2 pentène 1	- Idem -	0,0641	880	
Cyclohexène	-Idem -	0,0200	920	
Cyclopentène	- Idem -	0,400	915	
Héxène I	RhCl P(C ₆ H ₅) ₃	0,0069	880	
1-3 Cyclooctadiène	RhCl [C ₆ H ₅ P(N(CH ₂) ₅) ₂] ₃	C	880	
Cyclooctène	C ₆ H ₆ RhCl [C ₆ H ₅ P(NCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂) ₂] ₂	0,025	925	[Rh] = 1,05 10 ⁻³ Ml ⁻¹

Vi représente la vitesse initiale d'hydrogénation et pH₂ la pression d'hydrogène.

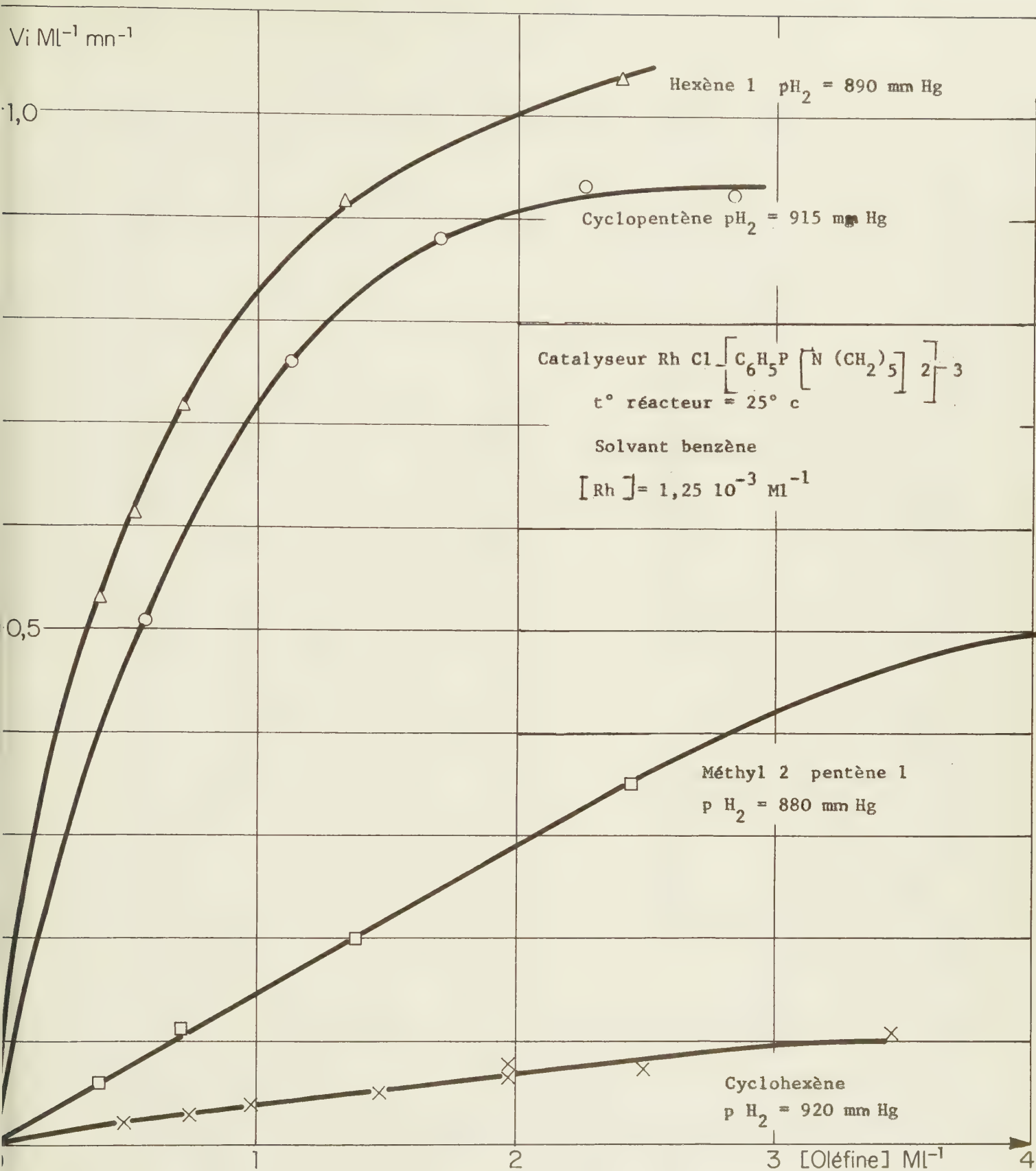


FIGURE 12

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN OLEFINE SUR LA VITESSE INITIALE D'HYDROGENATION

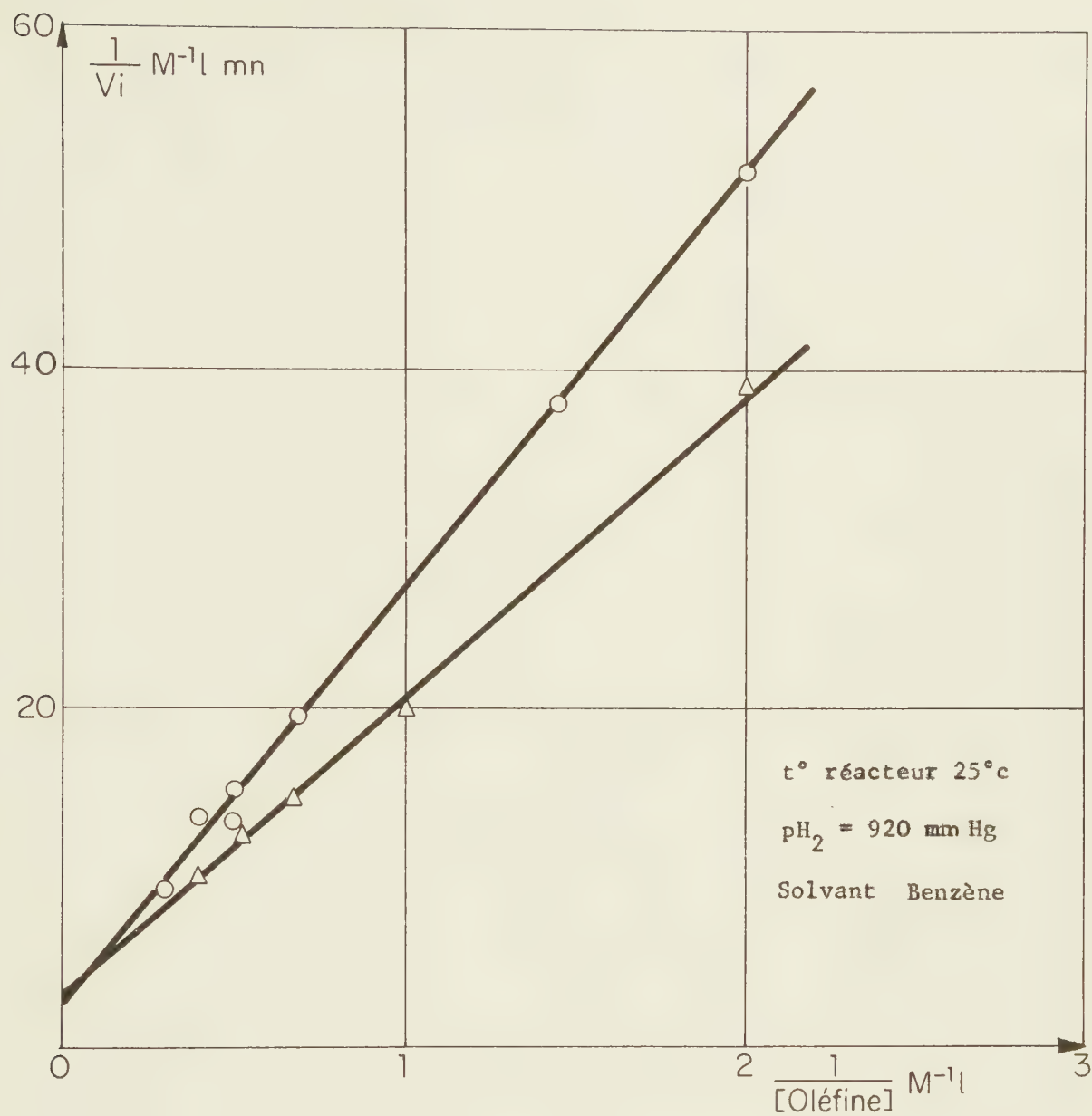


FIGURE 13

HYDROGENATION DU CYCLOHEXENE

O Catalyseur $\text{Rh Cl} \left[\text{C}_6 \text{H}_5 \text{P} \left[\text{N} (\text{CH}_2)_5 \right]_2 \right]_3$ $1,25 \cdot 10^{-3} \text{ Ml}^{-1}$

Δ Catalyseur $\text{C}_6 \text{H}_6 \text{ Rh Cl} \left[\text{C}_6 \text{H}_5 \text{P} \left(\text{N} \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{O CH}_2 \text{CH}_2 \right) \right]_2$ $1,575 \cdot 10^{-3} \text{ Ml}^{-1}$

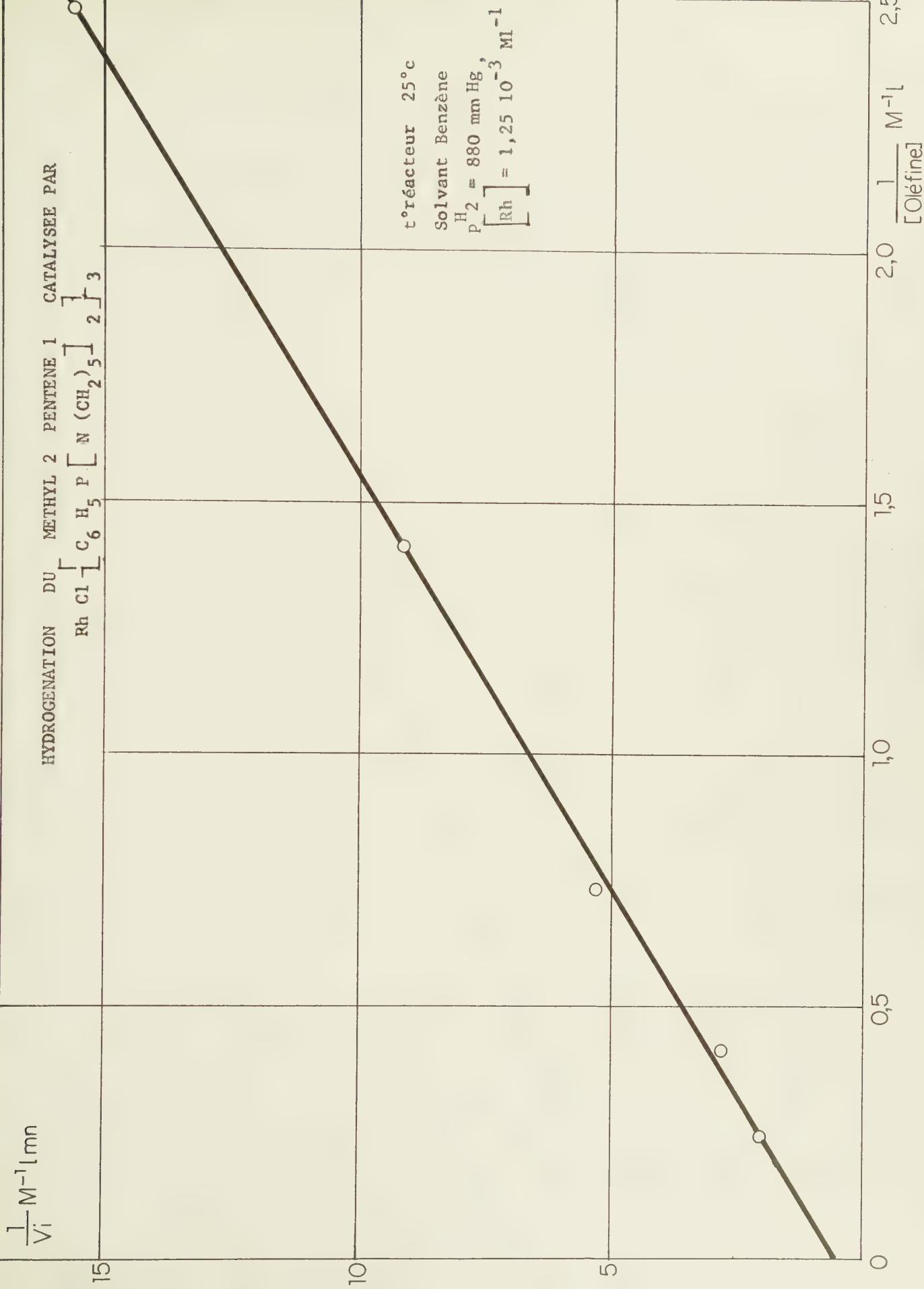


FIGURE 14

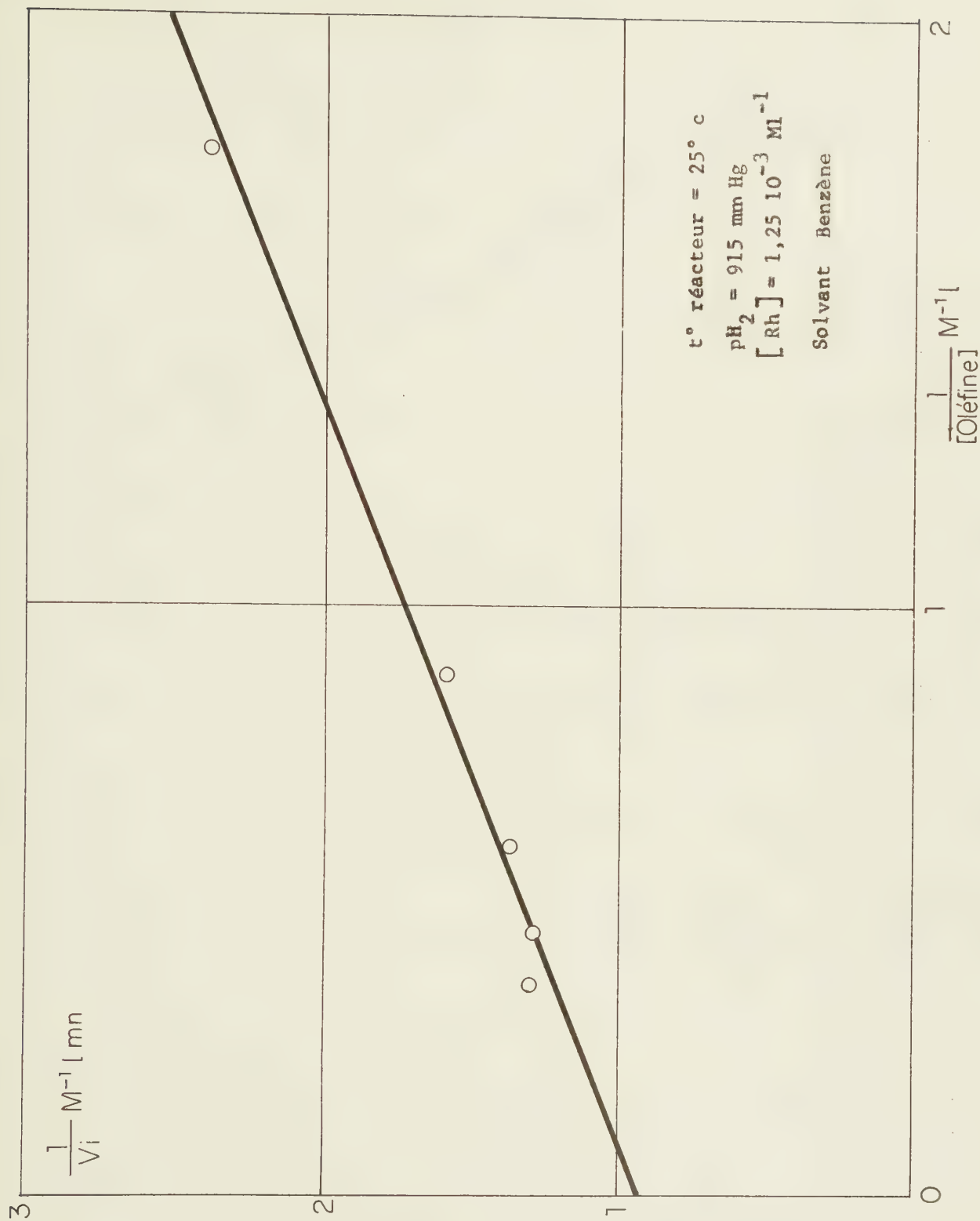
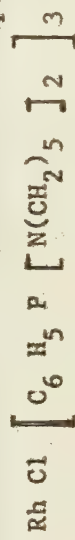


FIGURE 15

HYDROGENATION DU CYCLOPENTENE CATALYSEE PAR



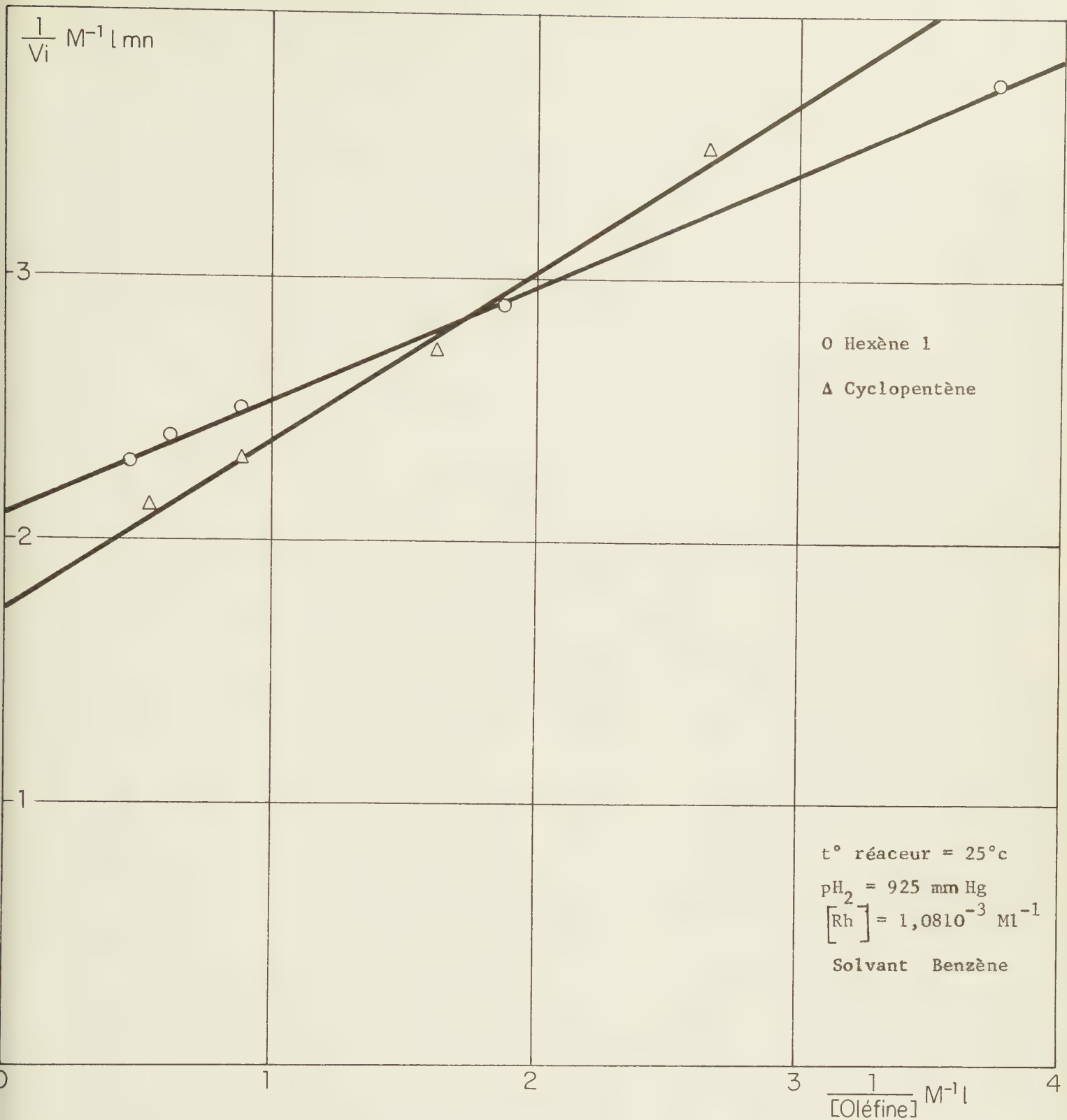


FIGURE 16

HYDROGENATION DU CYCLOPENTENE ET DE L'HEXENE 1

CATALYSEE PAR

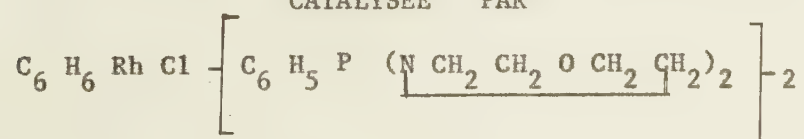


TABLEAU XIV

La température est de 25°C sauf pour les hydrogénations de l'hexène 1 et du cyclopentène catalysées par C_6H_6 $RhCl[C_6H_5 P(NCH_2CH_2OCH_2CH_2)_2]_2$ pour lesquelles elle a été fixée à 35°C ; le solvant est le benzène.

Oléfine	Catalyseur	a mn ⁻¹	b Moles l ⁻¹ mn ⁻¹	$\frac{a}{b}$ Moles ⁻¹ l	$\frac{b}{[Rh]} \times 10^{-3}$ mn ⁻¹	p H ₂ mmHg	[Rh] x 10 ³ Moles l ⁻¹
Hexène 1	$RhCl[C_6H_5 P(N(CH_2)_5)_2]_3$	2,16	1,29	1,675	1,03	890	1,25
Cyclopentène	idem	1,28	1,06	1,21	0,848	915	1,25
Méthyl 2 pentène 1	idem	0,164	2	0,082	1,6	880	1,25
Cyclohexène	idem	0,0474	0,416	0,114	0,0914	920	1,25
Hexène 1	$RhCl[P(C_6H_5)_3]_3$	0,0175	0,10	0,175	0,0825	890	1,25
Cyclohexène	$C_6H_6 RhCl[C_6H_5 P(NCH_2CH_2OCH_2CH_2)_2]_2$	0,0568	0,333	0,171	0,211	920	1,575
Hexène 1	idem	2,32	0,476	4,87	0,44	925	1,08
Cyclopentène	idem	1,563	0,575	2,72	0,531	925	1,08

Les résultats portés dans le tableau XIII et le tableau XIV montrent que le complexe $RhCl[C_6H_5 P(N(CH_2)_5)_2]_3$ permet d'hydrogéner sélectivement le cyclopentène par rapport au cyclohexène alors que $RhCl[P(C_6H_5)_3]_3$ présente la même réactivité vis à vis de ces deux oléfines. (55)

On peut remarquer que la valeur de $\frac{a}{b}$ qui reflète la complexation du catalyseur avec l'oléfine est supérieure d'un facteur 10 environ dans le cas cyclopentène à celle que l'on a pour le cyclohexène avec $\text{RhCl}[\text{C}_6\text{H}_5 \text{ P}(\text{N}(\text{CH}_2)_5)_2]_3$

Les valeurs de $\frac{a}{b}$ présentées dans le tableau XIV indiquent que la complexation du catalyseur $\text{RhCl}[\text{C}_6\text{H}_5 \text{ P}(\text{N}(\text{CH}_2)_5)_2]_3$ avec les oléfines décroît de la façon suivante : Héxène 1 > Cyclopentène > Cyclohexène > Méthyl 2 pentène 1. La faible valeur du rapport $\frac{a}{b}$ concernant le Méthyl 2 pentène 1 est en accord avec l'absence de changement de couleur que nous avons reportée précédemment. La complexation de C_6H_6 $\text{RhCl}[\text{C}_5\text{H}_5 \text{ P}(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)]_2$ est plus grande avec l'héxène qu'avec le cyclopentène.

Le rapport $\frac{b}{[\text{Rh}]} = 2k K'_1 \text{pH}_2$ est plus de dix fois plus grand lorsqu'on utilise $\text{RhCl}[\text{C}_5\text{H}_5 \text{ P}(\text{N}(\text{CH}_2)_5)_2]_3$ de préférence à $\text{RhCl}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$ pour l'hydrogénation de l'héxène ce qui est en accord avec les résultats présentés dans le tableau XIII. Le rapport $\frac{b}{[\text{Rh}]}$ reste du même ordre de grandeur pour l'hydrogénation des oléfines catalysée par $\text{RhCl}[\text{C}_6\text{H}_5 \text{ P}(\text{N}(\text{CH}_2)_5)_2]_3$ sauf pour le cyclohexène où sa valeur est environ 10 fois plus faible. Ainsi, les valeurs obtenues pour ce rapport permettent de différencier nettement deux oléfines de réactivité suffisamment différentes, mais ne rendant pas possible un classement rigoureux d'oléfines de réactivité voisine par suite de l'imprécision lors de l'extrapolation de l'ordonnée à l'origine de la droite $\frac{1}{V_i} = f \frac{1}{[C]}$.

Si l'on compare les oléfines à 6 carbones, on constate que l'hydrogénation a lieu plus rapidement avec l'oléfine terminale :



l'héxène 1 est hydrogéné plus rapidement que le méthyl 2 pentène 1 qui est lui-même hydrogéné plus vite que le cyclohexène avec $\text{RhCl}[\text{C}_6\text{H}_5 \text{ P}(\text{N}(\text{CH}_2)_5)_2]_3$.

La sélectivité dans la série hexène 1, méthyl 2 pentène 1, cyclohexène en faveur de l'oléfine terminale est meilleure avec ce catalyseur qu'avec $\text{RhCl}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$ (55) sans atteindre cependant celle que permet $\text{RuCl}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$ avec lequel les alkènes 1 sont hydrogénés mille fois plus vite que les autres oléfines (72) ni même celle que l'on remarque avec $\text{HRhCO}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$ (73).

Cependant, les résultats précédents montrent que la sélectivité obtenue lorsqu'on utilise $C_6H_5 P(N(CH_2)_5)_2$ ou $C_6H_5 P(NCH_2CH_2OCH_2CH_2)_2$ comme coordonnants dans les catalyseurs du rhodium (I) est meilleure qu'avec des aryl ou des alkylarylphosphines (74).

En dehors de la nature de l'oléfine, et de sa concentration, d'autres facteurs font varier l'activité du catalyseur : ce sont la pression d'hydrogène, la température, la présence d'un excès de phosphine.

V.5. Influence de la pression d'hydrogène sur la vitesse initiale de l'hydrogénation de l'héxène 1 catalysée par $RhCl[C_6H_5 P(N(CH_2)_5)_2]_3$

Les hydrogénations ont été effectuées à pression et température constantes ($t^\circ = 25^\circ C$) pour chaque essai. Pour travailler dans ces conditions nous nous sommes servis de l'appareillage représenté par la fig. 17. Son principe de fonctionnement est le même que celui de l'appareil utilisé pour les mesures de vitesse à la pression atmosphérique, mais nous n'avons pas utilisé ici d'enregistrement graphique.

Le réacteur est en acier, muni d'une double paroi permettant d'effectuer une circulation d'eau à la température à laquelle on veut faire l'hydrogénation. Le ballast B est chargé d'une quantité d'hydrogène suffisante (le robinet à pointeau n° 2 étant fermé).

On introduit ensuite le catalyseur (soit $Rh_2Cl_2(C_6H_{14})_4 + 6 C_6H_5 P(N(CH_2)_5)_2$) et on purge le réacteur en faisant le vide et en introduisant de l'hydrogène plusieurs fois. On ouvre alors les robinets n°2 et n° 3 et le régulateur de pression "Grove G." permet de maintenir la pression à laquelle on effectue l'hydrogénation. Le manomètre M_R permet de fixer cette pression dans le réacteur. On suit l'absorption d'hydrogène sur le manomètre du ballast et on note la variation de pression en fonction du temps. On trace alors la courbe pression en fonction du temps, la tangente à l'origine de cette courbe donne la vitesse initiale d'hydrogénation (variation du nombre de moles d'hydrogène dans le ballast $\Delta n = \frac{V}{RT} \Delta p$) pour la pression fixée dans

le réacteur.

La concentration en catalyseur a été choisie relativement faible ($0,1875$ millimole l^{-1}) et la concentration en héxène 1 suffisamment grande de façon à ce que l'on puisse suivre avec assez de précision la réaction. Le volume du réacteur est de 500 cm^3 , le volume de benzène injecté est 150 cm^3 et celui d'héxène 1.150 cm^3 .

Nous avons relevé les vitesses initiales suivantes pour différentes pressions (Tableau XV).

TABLEAU XV

V_i Moles $l^{-1} \text{ mn}^{-1}$	0,055	0,0912	0,142	0,166	0,185	0,215	0,225	0,251	0,240
p_{H_2} absolue kg/cm^2	1,15	2	2,4	3	3,4	4	6	8	16

La courbe $V_i = f(p)$ (fig. 18) est pratiquement linéaire de 0 à 4 bars, puis à partir de 6 bars, elle devient parallèle à l'axe des abscisses. Il semble que l'on ait ainsi un ordre 1 par rapport à la pression jusqu'à 4 bars et un ordre 0 au delà de 6 bars. Entre 4 et 6 kg/cm^2 l'ordre est compris entre 0 et 1.

L'expression de la vitesse initiale d'hydrogénation en fonction de la pression d'hydrogène (p_{H_2}) est alors :

$$\frac{1}{V_i} = \frac{1}{c} \frac{1}{p_{H_2}} + \frac{1}{d}$$

Lorsque la pression d'hydrogène est supérieure à 6kg:

$$\frac{1}{c p_{H_2}} < \frac{1}{d} \text{ et } V_i \approx d$$

Lorsque la pression d'hydrogène est inférieure à 4 kg :

$$\frac{1}{c p_{H_2}} > \frac{1}{d} \text{ et } V_i \sim c p_{H_2}$$

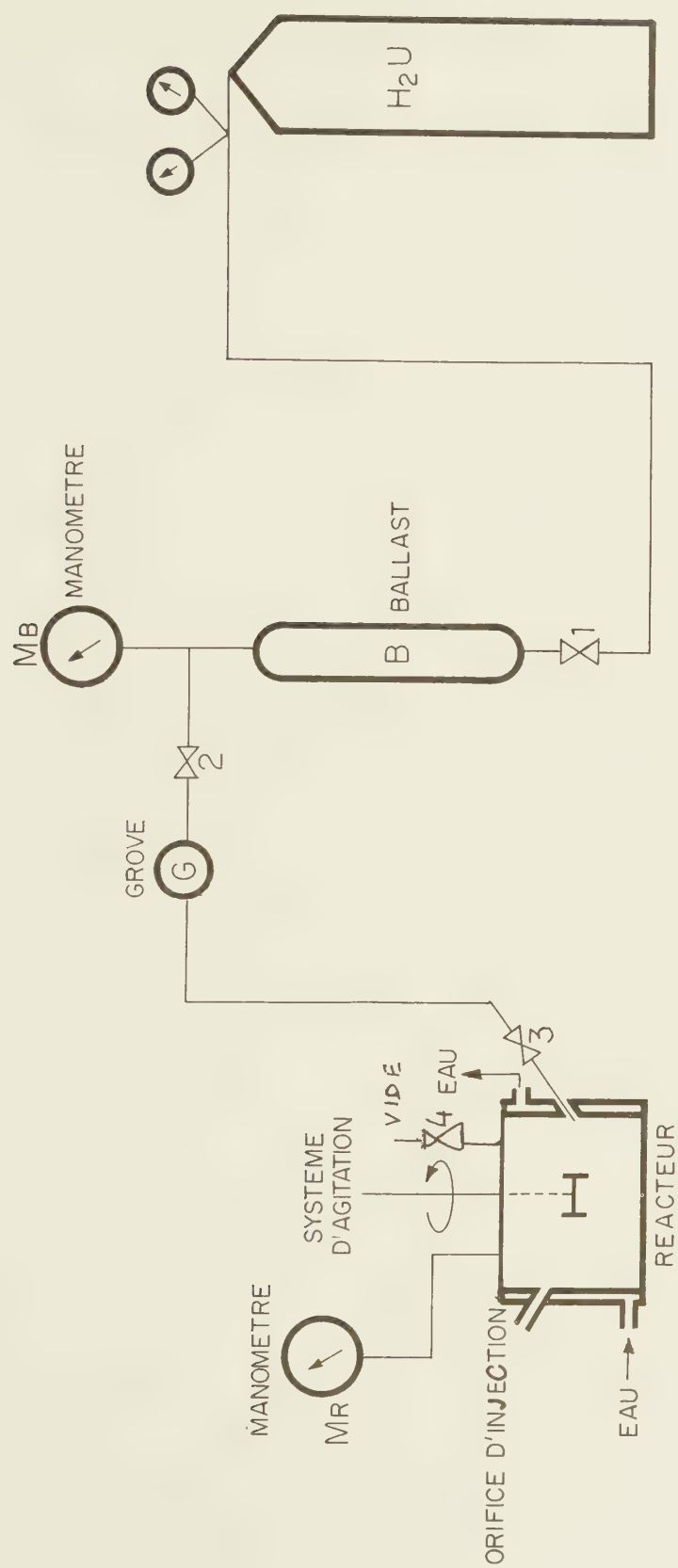


FIGURE 17

HYDROGENATION A PRESSION CONSTANTE
SUPERIEURE A LA PRESSION ATMOSPHERIQUE

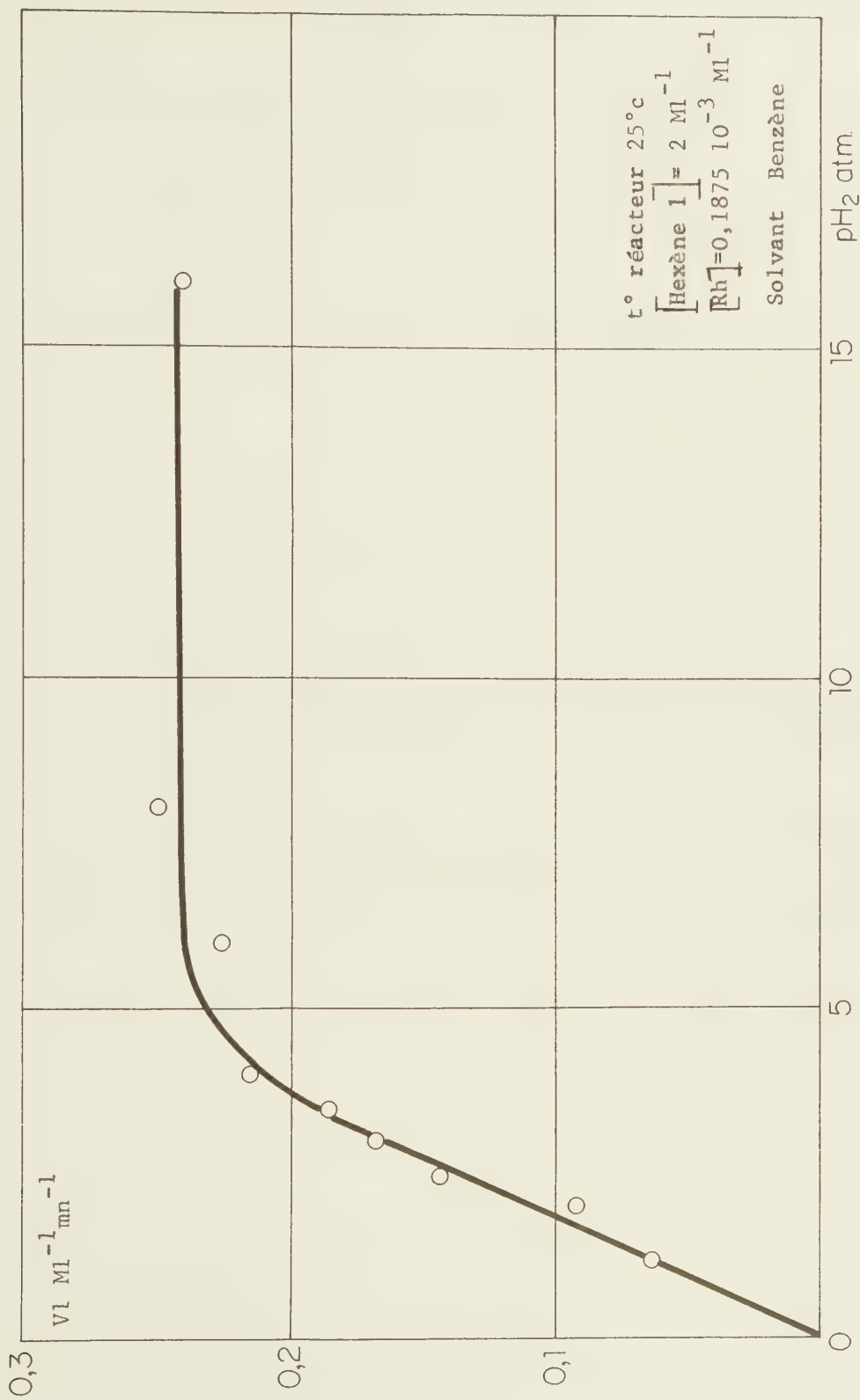


FIGURE 18

HYDROGENATION DE 1'HEXENE 1 CATALYSEE PAR



Influence de la pression d'hydrogène
sur la vitesse initiale d'hydrogénation

L'expression (II) de V.2 permet d'expliciter les valeurs de c et d :

$$V_i = \frac{2k K_1 K'_2 [Rh][C] p_{H_2}}{1 + K_1 p_{H_2} + K_2 [C]}$$

$$\frac{1}{V_i} = \frac{1 + K_2 [C]}{2k K_1 K'_2 [Rh][C]} \cdot \frac{1}{p_{H_2}} + \frac{1}{2k K'_2 [C][Rh]}$$

$$\frac{1}{V_i} = \frac{1}{c} \frac{1}{p_{H_2}} + \frac{1}{d}$$

$$\text{avec } c = \frac{2k K_1 K'_2 [Rh][C]}{1 + K_2 [C]} \quad d = 2k K'_2 [C][Rh]$$

V.6. Influence de la température sur la vitesse initiale de l'hydrogénation du cyclopentène et de l'héxène 1 catalysée par :
 $RhCl[C_6H_5P(N(CH_2)_5)_2]_3$.

Les conditions expérimentales pour les deux séries d'essais avec le cyclopentène et l'héxène 1 sont : pression d'hydrogène 930 mm Hg, solvant benzène. La concentration en catalyseur est 1,25 millimole l⁻¹. Les tableaux XVI et XVII donnent les résultats obtenus respectivement avec le cyclopentène et l'héxène 1.

TABLEAU XVI

(Cyclopentène) = $0,566 \text{ Ml}^{-1}$

$t^{\circ}\text{C}$	$T^{\circ}\text{K}$	$\frac{1}{T} \times 10^3$	$V_i \text{ Ml}^{-1} \text{ mn}^{-1}$	$\log. V_i$
19,4	292,4	3,42	0,444	- 0,353
24,9	297,9	3,357	0,492	- 0,308
30,1	303,1	3,299	0,539	- 0,268
34,9	307,9	3,248	0,576	- 0,239

TABLEAU XVII

(Héxène 1) = $0,4 \text{ Ml}^{-1}$

$t^{\circ}\text{C}$	$T^{\circ}\text{K}$	$\frac{1}{T} \times 10^3$	$V_i \text{ Ml}^{-1} \text{ mn}^{-1}$	$\log. V_i$
20	293	3,415	0,447	- 0,321
25	298	3,355	0,530	- 0,276
30	303	3,30	0,560	- 0,252
35	308	3,245	0,622	- 0,207

Les courbes représentant les fonctions $\log V_i = f(1/T)$ (fig. 19) sont deux droites parallèles pour le cyclopentène et l'hexène 1, et l'énergie d'activation calculée est faible 3,1 kcal. Cette valeur est surprenante pour une hydrogénation. Elle pourrait s'expliquer par une compensation entre les énergies propres aux étapes de complexation et l'énergie propre à la réaction.

Sensibilité de $\text{RhCl}[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{N}(\text{CH}_2)_5)_2]_3$ en solution à la chaleur.

A 20°C et à 25°C une nouvelle injection d'oléfine à la fin de l'hydrogénation se traduit par une nouvelle vitesse initiale du même ordre de grandeur que la première pour une même concentration d'oléfine, la conversion totale de l'oléfine ayant lieu dans un temps comparable. A 25°C, la durée pour l'hydrogénation totale de l'hexène 1 par exemple est plus faible qu'à 20°C. Par contre, à 35°C la durée pour l'hydrogénation totale de l'hexène 1 est deux fois plus grande qu'à 30°C, bien que la vitesse initiale soit plus forte qu'à 30°C. A la fin de l'hydrogénation on injecte une quantité d'hexène 1 correspondant à la concentration de $0,560 \text{ Ml}^{-1}$, l'hydrogénation repart à une vitesse très faible et s'arrête avant la conversion totale de l'hexène 1. Ainsi ce catalyseur en solution supporte mal une température de l'ordre de 35°C plus de quelques minutes alors qu'il reste stable à une température de 25°C. Ce phénomène rend difficile la mesure très exacte des énergies d'activation.

V.7. Influence de la nature du solvant sur la vitesse initiale de l'hydrogénation catalysée par $\text{RhCl}[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{N}(\text{CH}_2)_5)_2]_3$.

Dans le tableau XVIII nous présentons la variation de la vitesse initiale V_i en fonction de la concentration en hexène 1, lorsqu'on utilise comme solvant le benzène, diisopropyléther, et l'heptane. La température du réacteur est 25°C, la concentration du catalyseur $1,25 \text{ millimole l}^{-1}$.

TABLEAU XVIII

[Héxène 1] Ml ⁻¹	V _i M.l ⁻¹ mn ⁻¹		
	Benzène pH ₂ = 880 mm Hg	Diisopropyléther pH ₂ = 875 mm Hg	Heptane pH ₂ = 890 mm Hg
0,400	0,530	0,483	0,315
0,533	0,610	0,524	0,407
0,717	0,716	0,539	0,490
1,33	0,915	0,555	0,533
2,395	1,035	-	0,676

La solubilité du catalyseur varie de la façon suivante :
Benzène > Héptane > Diisopropyléther.

Nous avons tracé la courbe représentant la fonction $V_i = f([C])$ pour ces trois solvants (fig. 20). On remarque que pour l'heptane et le diisopropyl-éther on atteint très vite un palier pour des concentrations en oléfine encore faibles. Ceci peut indiquer que la complexation de $RhCl[C_6H_5P(N(CH_2)_5)_2]_3$ avec l'héxène 1 se trouve favorisée dans l'heptane et le diisopropyléther par rapport au benzène.

Il est à noter que la vitesse d'hydrogénation observée avec l'heptane ou le diisopropyléther comme solvant est plus faible que lorsqu'on utilise le benzène, mais reste cependant du même ordre de grandeur ; l'hydrogénation s'effectue encore à 100%, le catalyseur n'est pas dégradé comme le montre une nouvelle injection d'oléfine.

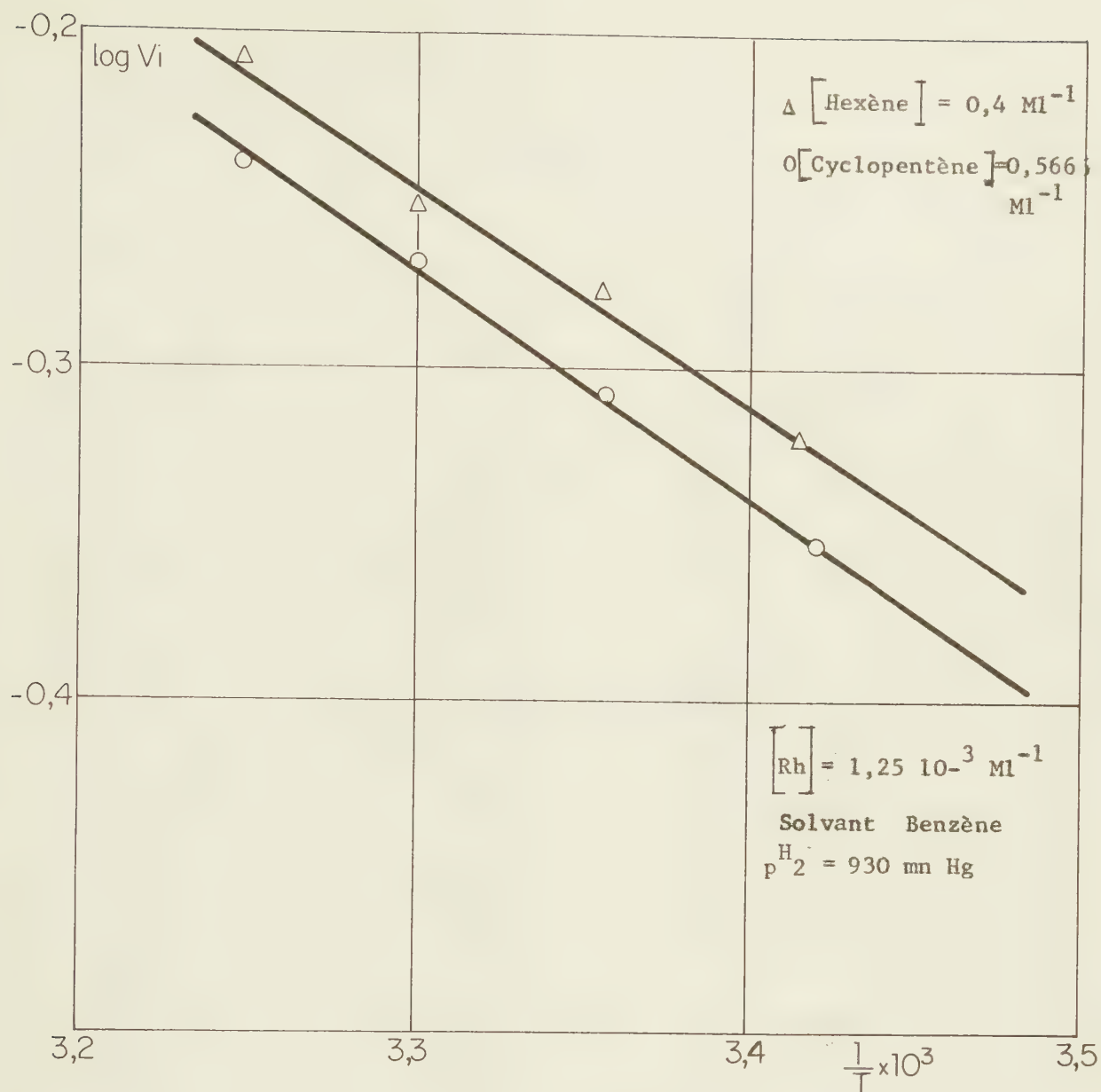
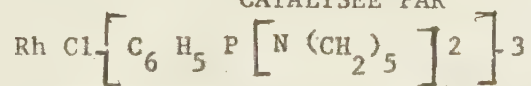


FIGURE 19

HYDROGENATION DE L'HEXENE 1 ET DU CYCLOPENTENE

CATALYSEE PAR



Influence de la Température sur la vitesse initiale d'hydrogénation

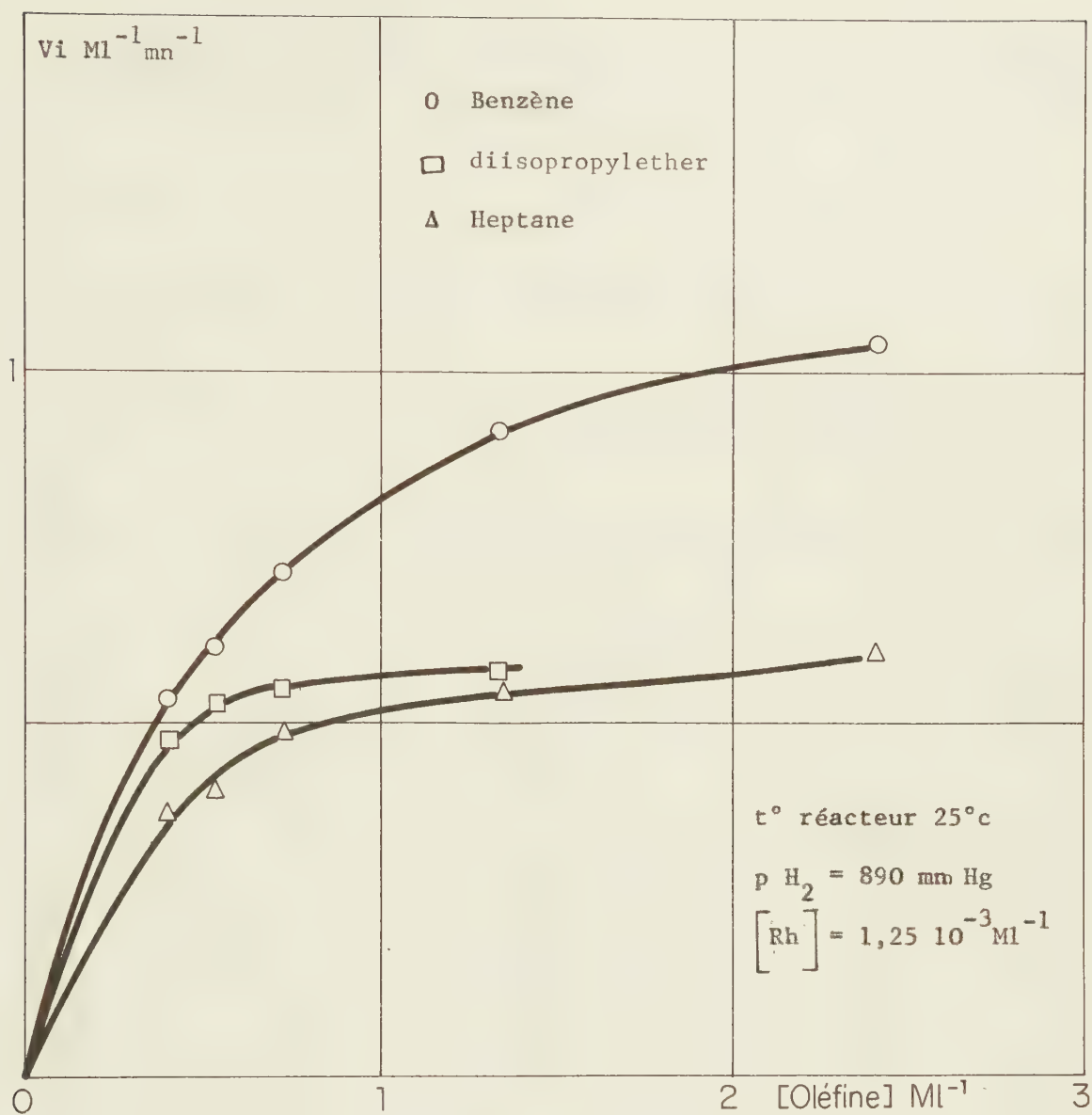


FIGURE 20

HYDROGENATION DE L'HEXENE 1 CATALYSEE PAR



Influence de la nature du solvant sur la vitesse initiale
d'hydrogénation

V.8. Influence d'un excès d'aminophosphine et de triphénylphosphine dans l'hydrogénation du cyclopentène catalysée par $\text{RhCl}[\text{C}_6\text{H}_5 \text{P}(\text{N}(\text{CH}_2)_5)_2]_3$ et $\text{C}_6\text{H}_6 \text{RhCl}[\text{C}_6\text{H}_5 \text{P}(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2]_2$

Dans tous les essais la concentration en cyclopentène est $0,566 \text{ Ml}^{-1}$, le solvant est le benzène.

a) Hydrogénation catalysée par $\text{RhCl}[\text{C}_6\text{H}_5 \text{P}(\text{N}(\text{CH}_2)_5)_2]_3$ en présence d'un excès de $\text{C}_6\text{H}_5 \text{P}(\text{N}(\text{CH}_2)_5)_2$.

Les conditions expérimentales sont les suivantes : $[\text{Rh}] = 1,25 \text{ millimole l}^{-1}$ la pression d'hydrogène est 940 mm Hg, la température du réacteur est 25°C .

Dans le tableau XIX nous présentons les résultats obtenus pour les différentes concentrations de $\text{C}_6\text{H}_5 \text{P}[\text{N}(\text{CH}_2)_5]_2$.

TABLEAU XIX

V_i représente la vitesse initiale.

$\text{C}_6\text{H}_5 \text{P}(\text{N}(\text{CH}_2)_5)_2 \times 10^3 \text{ Ml}^{-1}$	$V_i \text{ Ml}^{-1} \text{ mm}^{-1}$	Temps $\frac{1}{2}$ réaction en secondes
0	0,498	46
1,285	0,498	46
2,83	0,498	46
6,31	0,476	48
12,1	0,443	59
19,75	0,434	66

On constate que le temps de demi-réaction croît peu avec l'adjonction d'aminophosphine ; la vitesse initiale d'hydrogénation diminue faiblement. Ainsi la dipipéridinophénylphosphine à un pouvoir inhibiteur réduit, c'est ce que nous avons déjà remarqué lors de l'hydrogénation du styrène.

Dans un essai similaire, on arrête l'agitation après 20% de conversion et on injecte un cm^3 d'air dans la solution ; on agite à nouveau, l'absorption d'hydrogène reprend avec la même vitesse et la conversion est de 100%. Un tel traitement est, en l'absence de phosphine, fatal au pouvoir hydrogénant de tout catalyseur au rhodium.

b) Hydrogénation catalysée par $\text{C}_6\text{H}_5\text{RhCl}[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2]_2$ en présence d'un excès de $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2$.

Les conditions expérimentales sont les suivantes :
 $[\text{Rh}] = 1,08 \text{ millimole l}^{-1}$, la pression d'hydrogène est 900 mm Hg, la température du réacteur est 35°C .

Un excès de $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2$ n'entraîne pas une baisse de la vitesse d'hydrogénation; on observe au contraire, une légère augmentation comme le montrent les résultats présentés dans le tableau XX.

TABLEAU XX

$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2 \times 10^3 \text{ Ml}^{-1}$	$v_i \text{ Ml}^{-1} \text{ mn}^{-1}$
0,390	0
0,416	2,8
0,424	6

L'injection de 1 cm^3 de cyclopentène $(0,560 \text{ Ml}^{-1})$ à la fin de l'hydrogénation du dernier essai conduit à une nouvelle vitesse initiale égale à 88% de la première vitesse initiale $(0,424 \text{ Ml}^{-1} \text{ mn}^{-1})$; l'oléfine est hydrogénée totalement.

Ainsi dans les réactions d'hydrogénation du cyclopentène catalysée par $\text{RhCl}[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{N}(\text{CH}_2)_5)_2]_3$ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{RhCl}[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2]_2$ la présence d'un excès d'aminophosphine correspondante ne produit pas de baisse d'activité notable et permet de neutraliser l'effet néfaste de l'oxygène introduit dans la solution catalytique.

Ces essais confirment les résultats obtenus lors de l'hydrogénation du styrène par les systèmes $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_4 + n$ diaminophénylphosphines à savoir qu'avec les diaminophénylphosphines la réassociation d'une troisième molécule d'aminophosphine avec l'espèce catalytique RhCl L_2 n'a lieu que dans une très faible mesure.

Par contre, la triphénylphosphine agit comme un fort inhibiteur.

c) Hydrogénation du cyclopentène catalysée par :

$\text{C}_6\text{H}_5\text{RhCl}[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2]_2$ en présence de triphénylphosphine.

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

température du réacteur 35°C , pression d'hydrogène 925 mm Hg, $[\text{Rn}] = 1,05 \text{ milimole l}^{-1}$.

Pour les différentes concentrations en triphénylphosphine, les vitesses initiales d'hydrogénation sont données dans le tableau XXI.

TABLEAU XXI

$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \times 10^3 \text{ ml}^{-1}$	$\frac{[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]}{[\text{Rn}]}$	$V_i \text{ ml}^{-1} \text{ mn}^{-1}$
0	0	0,406
1,44	1,37	0,1465
4,53	4,3	0,022
7,12	6,79	0,004

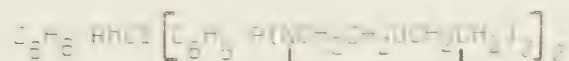
La figure 21 représente les courbes V_i et $\frac{1}{V_i}$ en fonction du rapport $\frac{[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]}{[\text{Rh}]}$. La courbe représentant la fonction $\frac{1}{V_i} = f\left(\frac{[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]}{[\text{Rh}]}\right)$ n'est pas une droite ce qui serait le cas s'il se formait uniquement :

$\text{RhCl}[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2]_2$ $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, l'espèce catalytique étant :

$\text{RhCl}[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2]_2$.

Aussi, il y a tout lieu de croire qu'en dehors de

$\text{RhCl}[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2]_2$ $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ la triphénylphosphine substituée ou peut être deux aminophosphines et qu'à la limite on se trouve en présence des complexes $\text{RhCl}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$



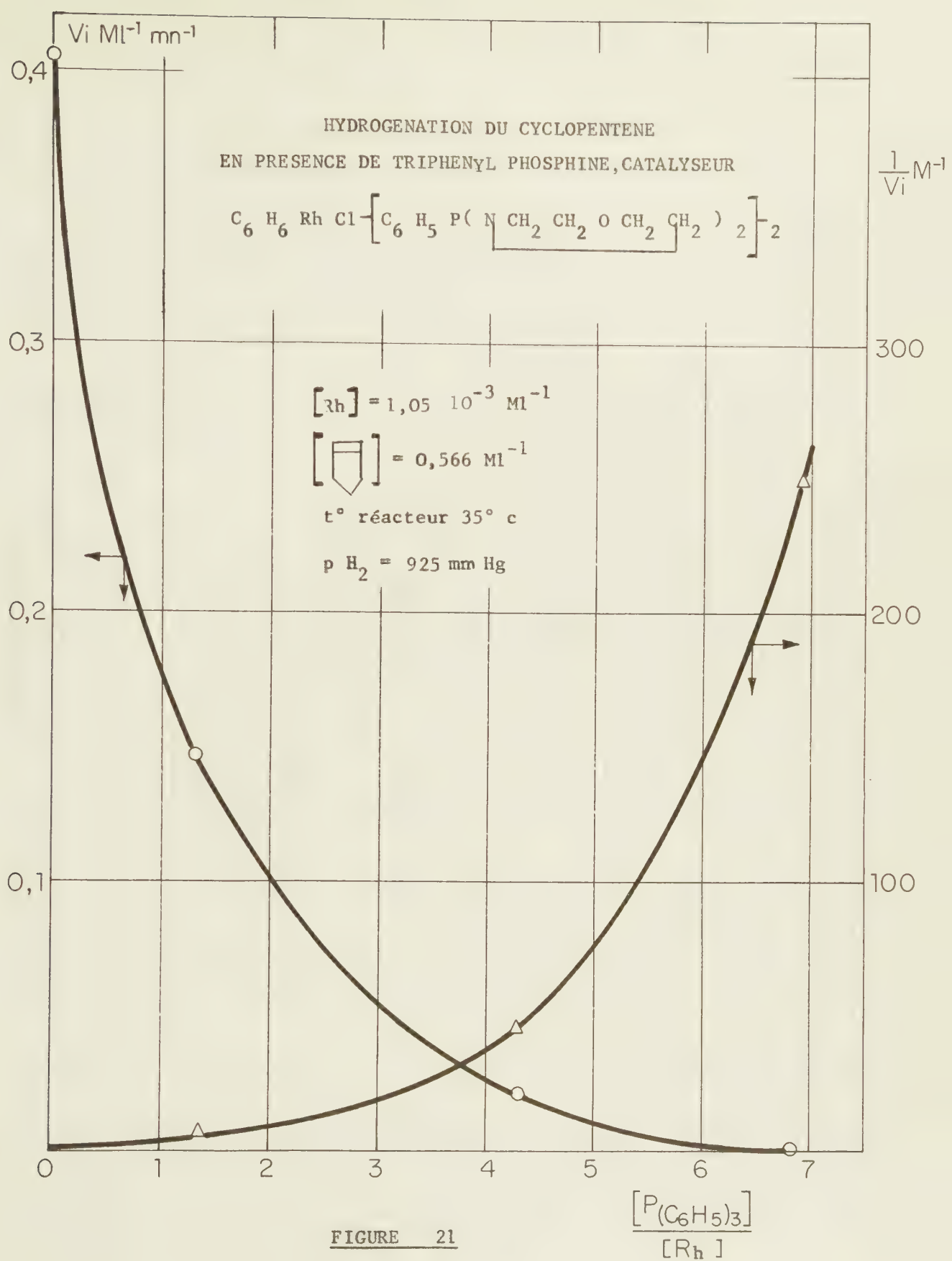
V.9. Conclusion sur les éléments de cinétique.

Ainsi donc, l'étude cinétique que nous avons menée sur le tris[dipipéridinophénylphosphine]chlororhodium (I) nous a permis de vérifier que la réaction pouvait être interprétée par le schéma réactionnel et l'expression de vitesse (III) que nous avons proposé en V.2.

L'ordre par rapport au rhodium est variable en fonction de la concentration pour ce catalyseur. Il n'est voisin de 1 que pour les très faibles concentrations en rhodium (I) (1 millimole l^{-1}), il diminue ensuite par suite de la formation vraisemblable de dimères inactifs. Ceci est vrai également pour le catalyseur à la dimorpholinophénylphosphine et à la triphénylphosphine.

Nous avons pu classer les oléfines hydrogénées par l'importance de leur complexation avec $\text{RhCl}[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{N}(\text{CH}_2)_5)_2]_3$ et de leur réactivité vis à vis de ce catalyseur.

Cependant le processus d'hydrogénation, vraisemblablement très complexe, comme l'indique la faible énergie d'activation mesurée, pourrait être précisé par une étude cinétique approfondie. L'étude cinétique réalisée permet toutefois de caractériser les traits principaux du comportement cinétique du catalyseur : la très faible action inhibitrice d'un excès de coordinat ajoutée aux très grandes activités observées, différencie ce catalyseur des catalyseurs complexés par la triphénylphosphine.



VI. CONCLUSION GENERALE.

L'étude de la catalyse d'hydrogénation homogène par les catalyseurs appartenant à la famille du tris(triphénylphosphine) chlororhodium (I), axée sur la recherche d'autres coordinats du rhodium, nous a montré que les alkylphosphines, les alkylarylphosphines ne permettent pas d'obtenir de meilleurs catalyseurs que la triphénylphosphine.

Par contre, l'utilisation nouvelle de certaines aminophosphines nous a permis de préparer "in situ" des catalyseurs d'hydrogénation plus actifs que $\text{RhCl}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$ par substitution de ces phosphines à d'autres coordinats du rhodium.

Le meilleur pouvoir catalytique a été remarqué avec les aminodiphénylphosphines et surtout les diaminophénylphosphines présentant deux radicaux amines secondaires peu encombrés et suffisamment basiques. Ce résultat peut être interprété par l'action favorable des radicaux amines qui accroissent la basicité au niveau du phosphore et par la même confèrent au complexe une meilleure activation de l'hydrogène. La présence d'un groupe phényle, lié au phosphore de la monophosphine, et probablement nécessaire à la délocalisation des charges électroniques du complexe, semble indispensable à toute action catalytique en hydrogénation. C'est ainsi que le pouvoir hydrogénant des complexes préparés avec les trisaminophosphines est très réduit.

La meilleure activité catalytique observée en hydrogénation avec ces catalyseurs préparé "in situ" a été obtenue avec la dipipéridinophénylphosphine et la dimorpholinophénylphosphine.

Ainsi, nous sommes nous appliqués à isoler des catalyseurs d'hydrogénation avec ces coordinats. Nous avons ainsi préparé $\text{RhCl}[\text{C}_6\text{H}_5 \text{P}(\text{N}(\text{CH}_2)_5)_2]_3$ et $\text{C}_6\text{H}_6 \text{RhCl}[\text{C}_6\text{H}_5 \text{P}(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2]_2$ qui à l'état de poudre se décomposent en présence d'air, mais peuvent être conservés en atmosphère inerte et possèdent la même activité que lorsqu'ils sont obtenus "in situ".

Nous avons également isolé avec ces deux aminophosphines des complexes éthyléniques du type $\text{RhCl L}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_4$. Ces complexes constituent de bons catalyseurs d'hydrogénation des oléfines, bien que le caractère π acide de l'éthylène provoque une certaine perte d'activité. Enfin, nous avons préparé des complexes carbonyles du type $\text{RhCl L}_2\text{CO}$ et mis en évidence la formation de complexes hydrido du type $\text{RhCl L}_2\text{H}_2$ par action de l'hydrogène sur des solutions benzéniques de $\text{RhCl}[\text{C}_6\text{H}_5 \text{P}(\text{N}(\text{CH}_2)_5)_2]_3$ et $\text{C}_6\text{H}_6 \text{RhCl}[\text{C}_6\text{H}_5 \text{P}(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2]_2$.

Dans le dernier chapitre nous avons recherché différents paramètres cinétiques dans l'hydrogénation des oléfines avec les catalyseurs qui nous sont apparus être les plus intéressants $\text{RhCl}[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{N}(\text{CH}_2)_5)_2]_3$ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{RhCl}[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2]_2$. De ces deux complexes le tris(dipipéridinophénylphosphine) chlororhodium (I) présente une meilleure stabilité catalytique. L'étude cinétique effectuée principalement avec ce catalyseur indique que le mécanisme d'hydrogénation est analogue à celui par lequel procède $\text{RhCl}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$. Cependant, il faut signaler que l'activité catalytique obtenue avec $\text{C}_6\text{H}_5\text{RhCl}[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{N}(\text{CH}_2)_5)_2]_2$ est de vingt à cinquante fois plus importante environ qu'avec la triphénylphosphine dans les hydrogénations que nous avons réalisées sauf dans le cas du cyclohexène. De plus, contrairement à la triphénylphosphine, la dipipéridinophénylphosphine possède un pouvoir inhibiteur très faible.

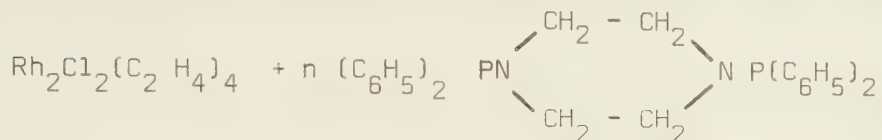
Bien que l'objet de ce travail n'ait pas été l'étude cinétique systématique des réactions d'hydrogénation homogène des oléfines, nous avons pu rendre compte de la réactivité et du niveau de complexation de $\text{RhCl}[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{N}(\text{CH}_2)_5)_2]_3$ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{RhCl}[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2]_2$ avec quelques oléfines. La réactivité de ces catalyseurs vis à vis de certaines oléfines est sensiblement différente de celle de $\text{RhCl}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$ et des complexes du type $\text{RhCl} \text{L}_3$ où L désigne une alkyl ou une alkylarylphosphine. Ceci permet de penser que l'utilisation d'aminophosphines de propriétés particulières conduirait à des catalyseurs spécifiques pour l'hydrogénation d'oléfines déterminées. Cette sélectivité, sans isomérisation, a d'ailleurs été déjà utilisée sur des produits naturels avec le tris(triphénylphosphine) chlororhodium (I). Les catalyseurs aux aminophosphines peuvent trouver une application dans ce domaine en raison de leur plus grande activité et de leur sélectivité différente.

En dehors de l'approche d'une sélectivité précise, la possibilité de variation de structure des aminophosphines peut permettre d'y créer des centres d'asymétrie et de réaliser par la même occasion des hydrogénations asymétriques. C'est dans cette orientation qu'est poursuivie dans notre laboratoire la suite de nos travaux.

Le centre d'asymétrie dans les aminophosphines est créé au niveau de l'azote avec l'utilisation de la désoxyéphédrine. HORNER et Coll. (75) ont présenté récemment une trialkylphosphine possédant un phosphore asymétrique qui rend possible des hydrogénations asymétriques avec des rendements, il est vrai, encore faibles.

ANNEXE

ELEMENTS DE CINETIQUE DE L'HYDROGENATION DU STYRENE CATALYSEE PAR LES SYSTEMES :



Dans le tableau III nous présentons la variation d'activité de ce système avec la valeur de n , à la température de 40°C , à une pression voisine de la pression atmosphérique et pour une concentration en rhodium de 10 millimoles l^{-1} .

Pour $n = 3$ en particulier, la vitesse d'hydrogénation, nulle initialement présente un maximum après un temps t tel que $t \times [\text{Rh}] = \text{Cte}$ (fig. 22). Dans la figure 23, nous rapportons l'évolution de l'absorption d'hydrogène en fonction du temps pour différentes concentrations en rhodium (variant de 2 millimoles l^{-1} à 10 millimoles l^{-1}) pour $n = 3$.

La relation $t \times [\text{Rh}] = \text{Cte}$ peut indiquer que la transformation totale du complexe en espèce catalytique, nécessite un temps qui est d'autant plus petit que la concentration en rhodium est grande.

Dans ces conditions, nous nous sommes servis de la vitesse maximale observée pour $n = 3$, pour calculer l'ordre par rapport au rhodium. Pour $n = 2$ l'ordre par rapport au rhodium a été calculé en utilisant la vitesse initiale.

1. Ordre de la réaction par rapport au rhodium.

Nous avons recherché cet ordre dans les conditions les plus intéressantes de concentration en diphosphine (c'est à dire $n = 2$ et $n = 3$). La figure 24 montre l'évolution de la vitesse initiale en fonction de la concentration en rhodium pour $n = 2$ et la variation de la vitesse maximale mesurée pour $n = 3$.

Les essais ont été effectués à 40°C , à une pression voisine de la pression atmosphérique, le styrène est hydrogéné sans solvant ; la concentration en rhodium utilisée est comprise entre 0,5 et 10 millimoles l^{-1} .

Les logarithmes des vitesses mesurées en fonction des concentrations en rhodium correspondantes donnent deux droites pour $n = 2$ et $n = 3$ (fig. 25).

Dans le cas où $n = 2$ la pente de la droite $\log V_1 = f \log [Rh]$ est égale à 0,7.

Un ordre compris entre 0,5 et 1 est en accord avec la possibilité d'un équilibre du type :



où DPP désigne la bisdiphénylphosphinopipérazine.

En symbolisant le monomère par M et le dimère par D, nous pouvons écrire l'équilibre de la façon suivante :



D'autre part, la conservation du rhodium s'écrit : $M + 2 D = [Rh]_0$.
 $[Rh]_0$ étant la concentration de rhodium introduite initialement.

Par suite de la relation (1) nous avons :

$$[M] + 2 K M^2 = [Rh]_0 \quad (2)$$

Si l'espèce catalytique est le monomère M, la vitesse d'hydrogénation s'écrit :

$V = k_1 [M]$ soit $[M] = \frac{V}{k_1}$, en remplaçant M par cette valeur l'équation (2)

s'écrit :

$$\frac{V}{k_1} + 2K \frac{V^2}{k_1^2} = [Rh]_0$$

$$\text{ou encore } \frac{1}{k_1} + \frac{2KV}{k_1^2} = \frac{[Rh]_0}{V}$$

Ainsi s'il y a dimérisation et si seulement le monomère catalyse l'hydrogénation la courbe représentant la fonction :

$\frac{[Rh]_0}{V_1} = f(V_1)$ est une droite. C'est effectivement ce que nous avons remarqué. L'ordonnée à l'origine de la droite obtenue donne $\frac{1}{k_1}$ et la pente $\frac{1}{K k_1^2}$.

On peut ainsi déterminer la constante de vitesse et la constante de dimérisation.

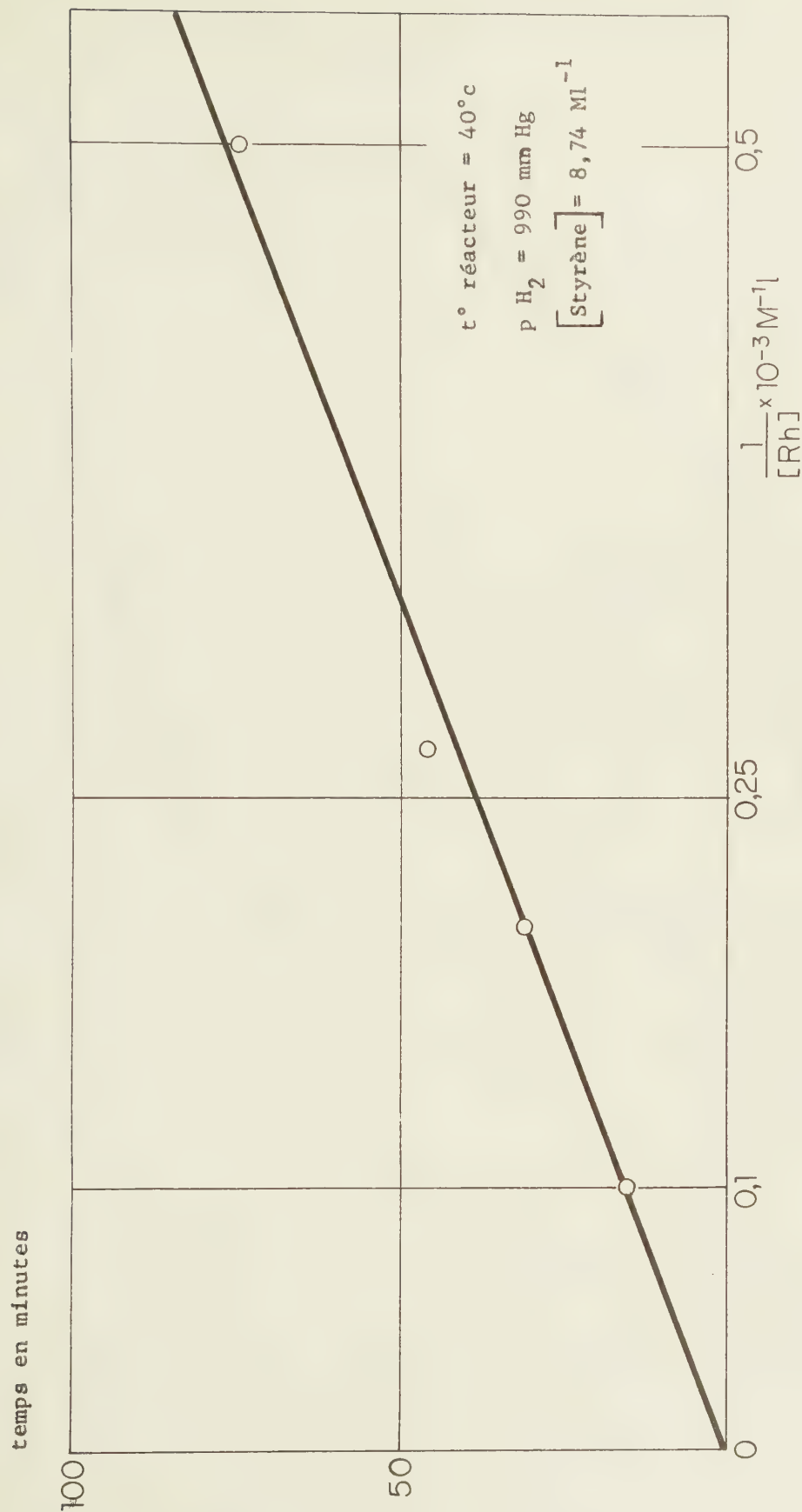
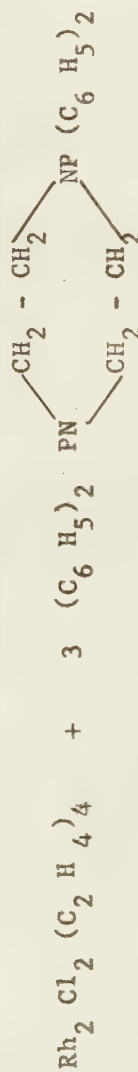


FIGURE 22

HYDROGENATION DU STYRENE CATALYSEE PAR LE SYSTEME



Temps nécessaire pour atteindre la vitesse maximale en fonction de la concentration en rhodium

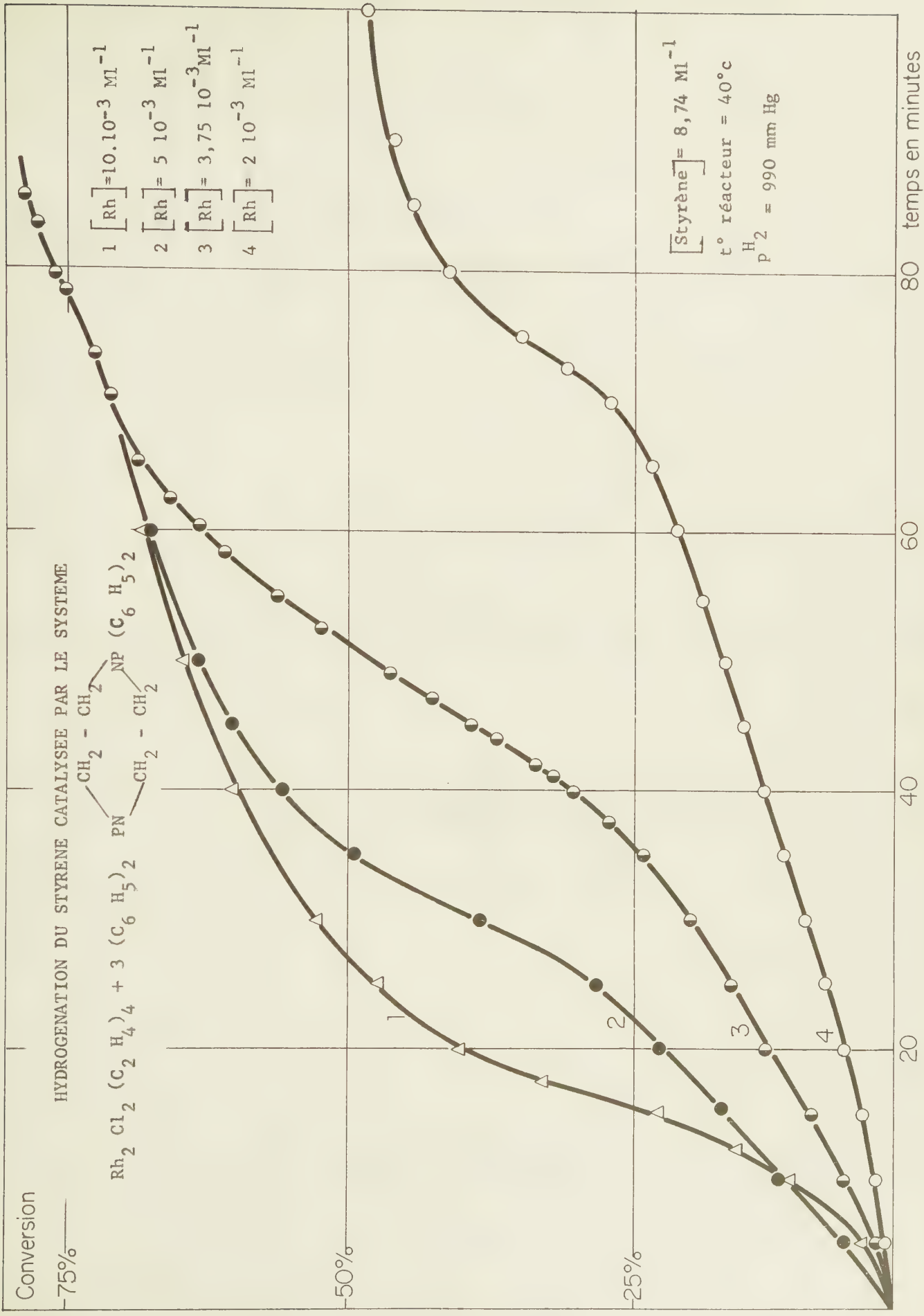
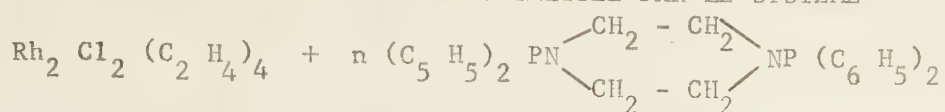


FIGURE 23

$V_i \text{ Ml}^{-1} \text{ mn}^{-1}$

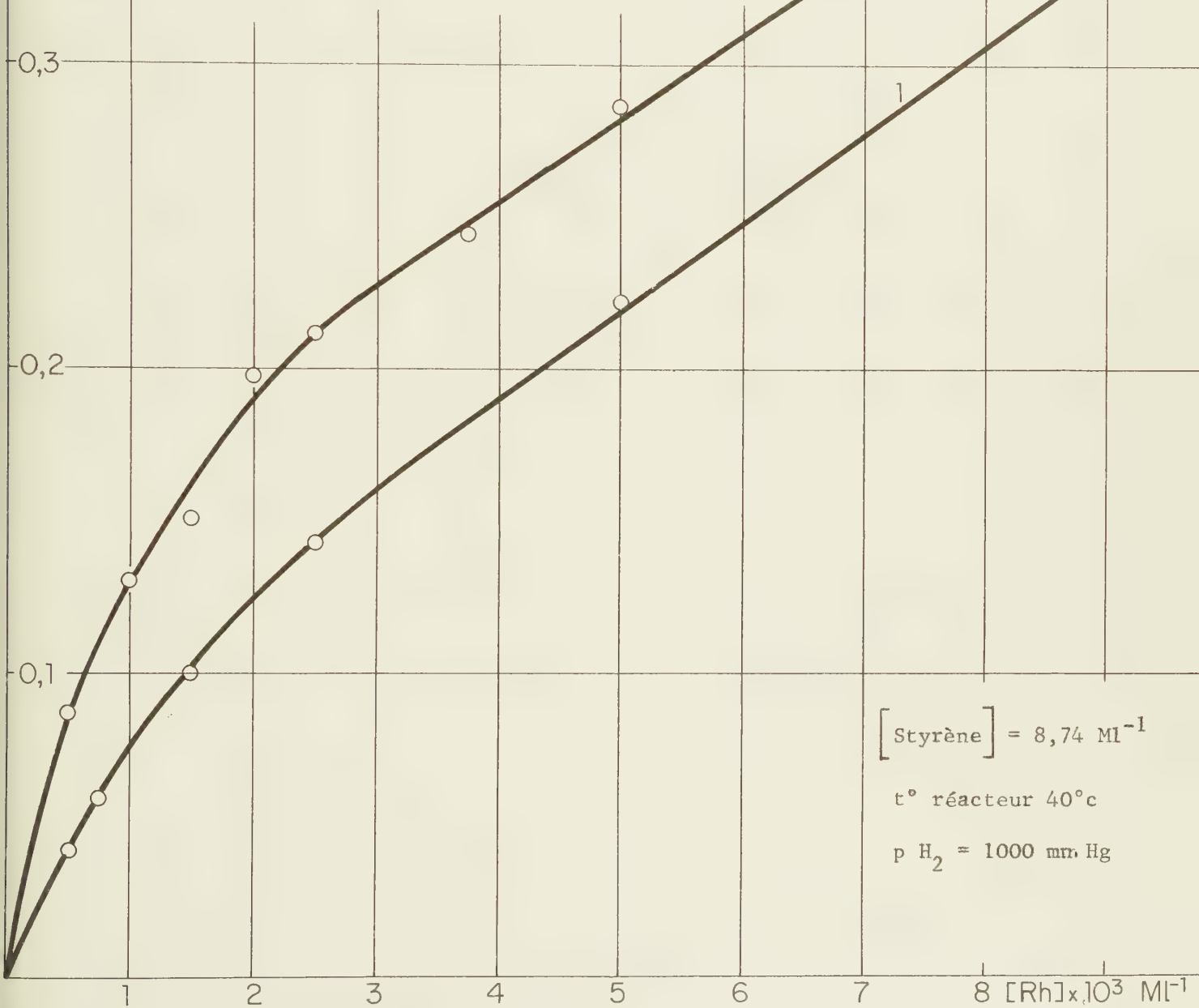
HYDROGENATION DU STYRENE CATALYSEE PAR LE SYSTEME



Influence de la concentration en rhodium
sur la vitesse initiale d'hydrogénation

1 - $n = 2$

2 - $n = 3$



$[\text{Styrène}] = 8,74 \text{ Ml}^{-1}$

$t^\circ \text{ réacteur } 40^\circ \text{C}$

$p \text{ H}_2 = 1000 \text{ mm. Hg}$

FIGURE 24

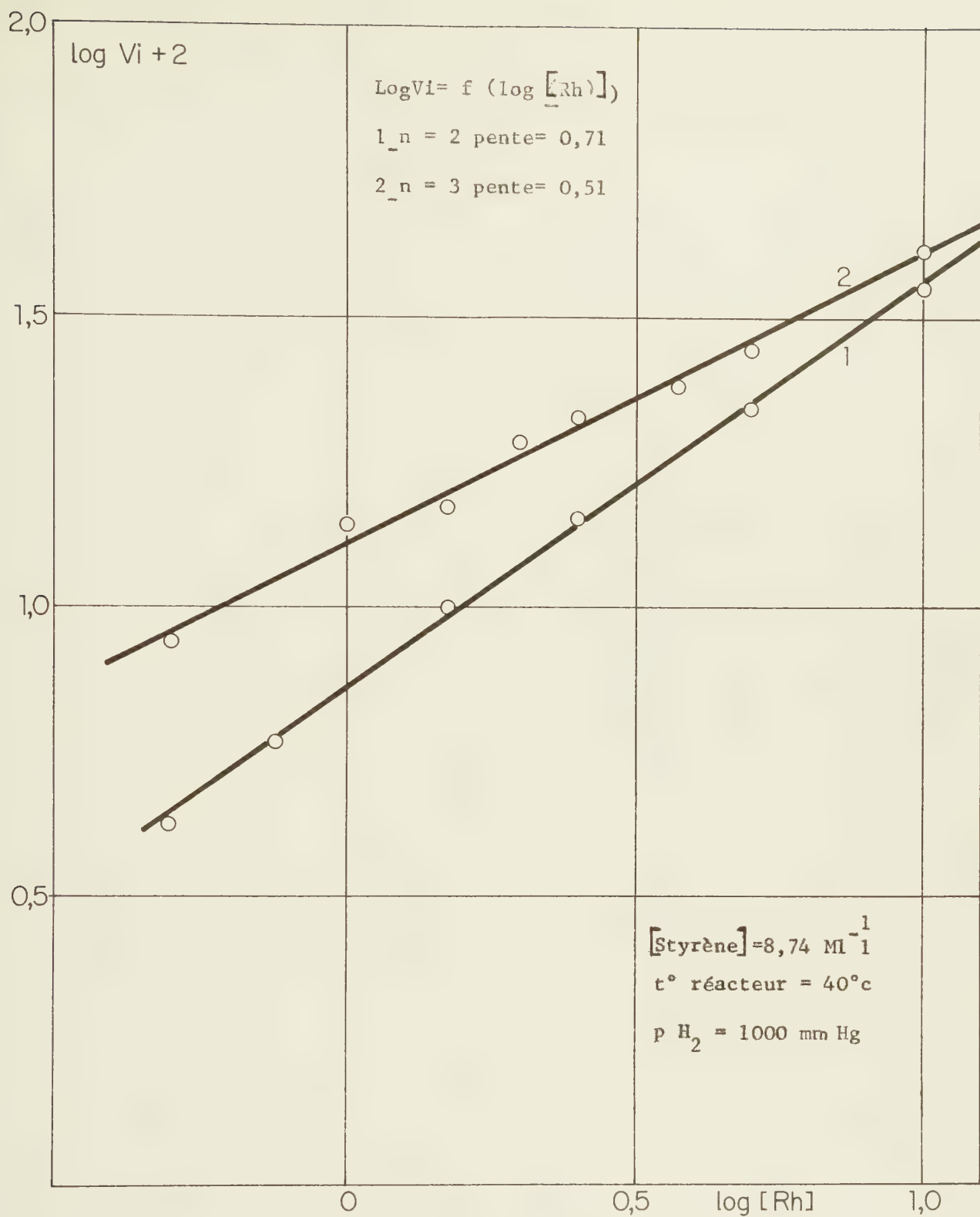
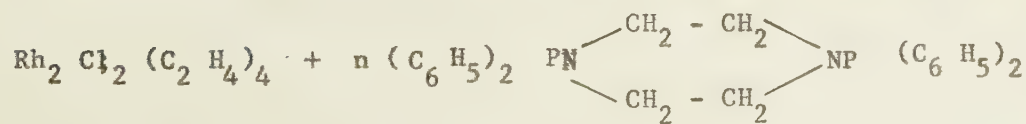
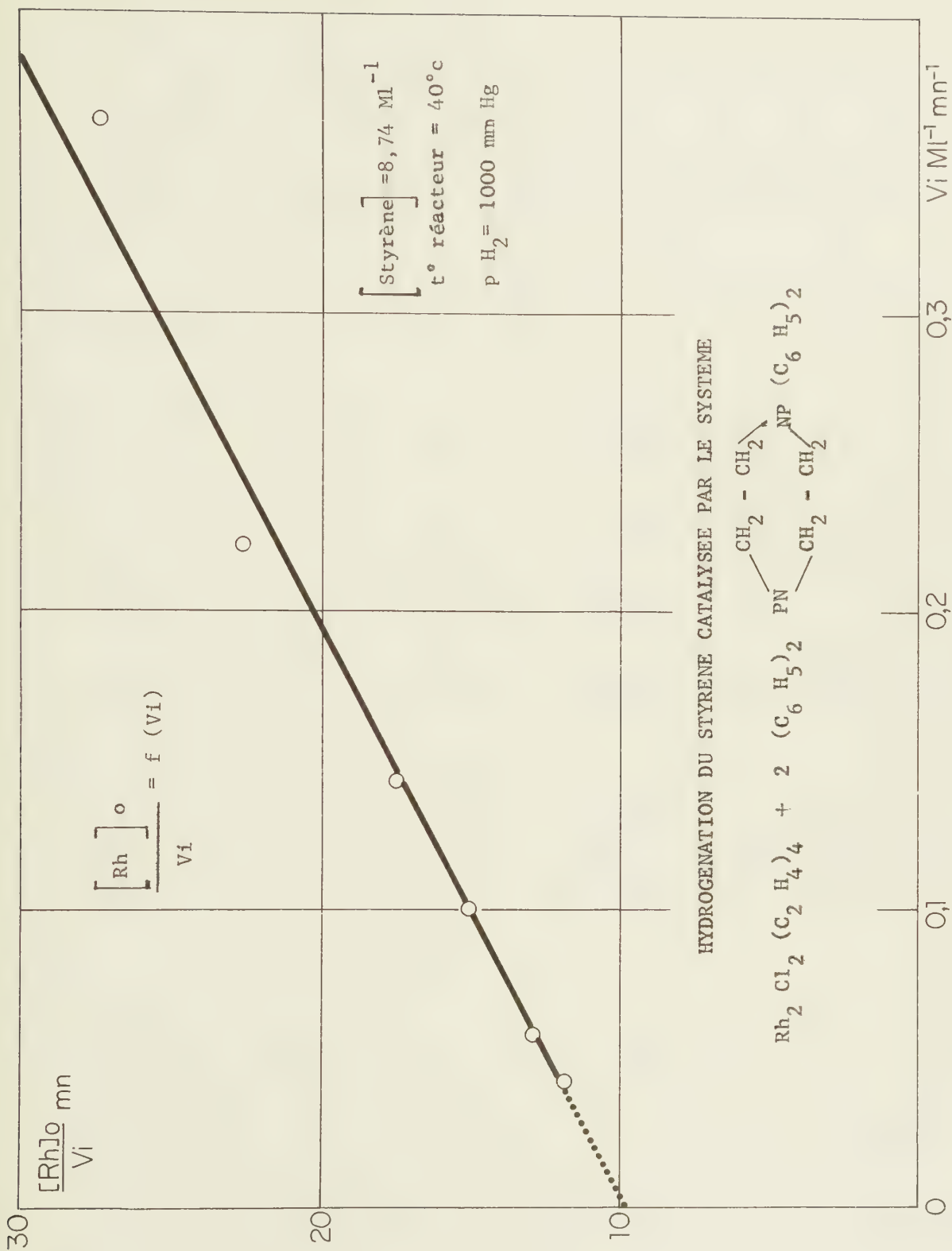


FIGURE 25

HYDROGENATION DU STYRENE CATALYSEE PAR LES SYSTEMES





HYDROGENATION DU STYRENE CATALYSEE PAR LE SYSTEME

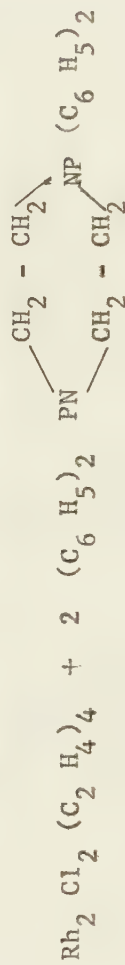


FIGURE 26

Dans le cas où $n = 3$ la pente de la droite représentant la fonction $\log V_{\max} = f(\log [\text{Rh}])$ est voisine de 0,5.

Cette valeur de l'ordre par rapport au rhodium semble indiquer qu'il se produit aussi une dimérisation de l'espèce catalytique, celle-ci restant difficile à préciser. La dimérisation doit avoir lieu de façon importante. En effet, si la concentration en monomère devient très faible devant la concentration en dimère : $M \ll D$ $[\text{Rh}]_0 = 2 D = 2 K M^2$

Par suite $V = k_1 M = \frac{k_1}{\sqrt{2K}} [\text{Rh}]^{1/2}$, l'ordre par rapport au rhodium est égal à 0,5.

2. Influence de la température sur la vitesse d'hydrogénation.

Lorsqu'on utilise une molécule de bisdiphénylphosphinopipérazine par molécule de rhodium ($\frac{P}{\text{Rh}} = 2$) le chauffage préalable de la solution catalytique à 60°C pendant dix minutes sous atmosphère inerte diminue son activité catalytique de deux ou trois fois. Nous avons observé le même phénomène dans le cas où le rapport $\frac{P}{\text{Rh}}$ est égal à 3.

On peut trouver une explication de cette baisse d'activité catalytique par la formation de dimères inactifs, due à l'action de la température comme cela se produit pour les solutions benzéniques de $\text{RhCl}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$ (36).

Dans le cas où le rapport $\frac{P}{\text{Rh}}$ est égal à 4 (2 DPP pour rhodium) le complexe formé est vraisemblablement $\text{RhCl}(\text{DPP})_2$ dont nous avons vu qu'il possède une faible activité à 40°C. Nous avons fait varier la température entre 40°C et 80°C, l'énergie d'activation obtenue est voisine de 16 kcal. Dans le tableau XXII, nous donnons $\log V_i$ en fonction de $\frac{1}{T}$ (V_i représente la vitesse initiale d'hydrogénation).

TABLEAU XXII

$t^\circ\text{C}$	$T^\circ\text{K}$	$\frac{1}{T} \times 10^3$	$V_i \text{ Ml}^{-1} \text{ mn}^{-1}$	$\log V_i + 2$
40	313	3,195	0,013	0,113
50	323	3,096	0,0278	0,444
60	333	3,003	0,0588	0,769
70	343	2,915	0,01194	1,077
80	353	2,833	0,2155	1,333

$$[\text{Styrène}] = 8,74 \text{ Ml}^{-1}$$

$$[\text{Rh}] = 10 \cdot 10^{-3} \text{ Ml}^{-1}$$

$$p_{\text{H}_2} = 925 \text{ mm Hg}$$

La courbe représentant la fonction $\log V_i = f(\frac{1}{T})$ donne une énergie d'activation de 15,8 kcal. (fig. 27)

3. Conclusion de l'annexe.

Les résultats obtenus en cinétique avec la bisdiphénylphosphinopirazine (DPP) pour les rapports $\frac{P}{Rh} = 2$ et $\frac{P}{Rh} = 3$ indiquent qu'il y a vraisemblablement dimérisation de l'espèce catalytique, très importante pour le rapport $\frac{P}{Rh} = 3$, l'espèce catalytique restant à préciser dans ce cas.

Pour le rapport $\frac{P}{Rh} = 4$, la réaction de la DPP sur le tétraéthylène $\mu\mu'$ dichlorodirhodium conduit très probablement au complexe $RhCl(DPP)_2$ ou $[Rh(DPP)_2]Cl$ qui possède une activité catalytique faible mais non nulle à la pression atmosphérique alors que son homologue $[Rh(DPE)_2]Cl$ ne possède aucune action catalytique dans les mêmes conditions.

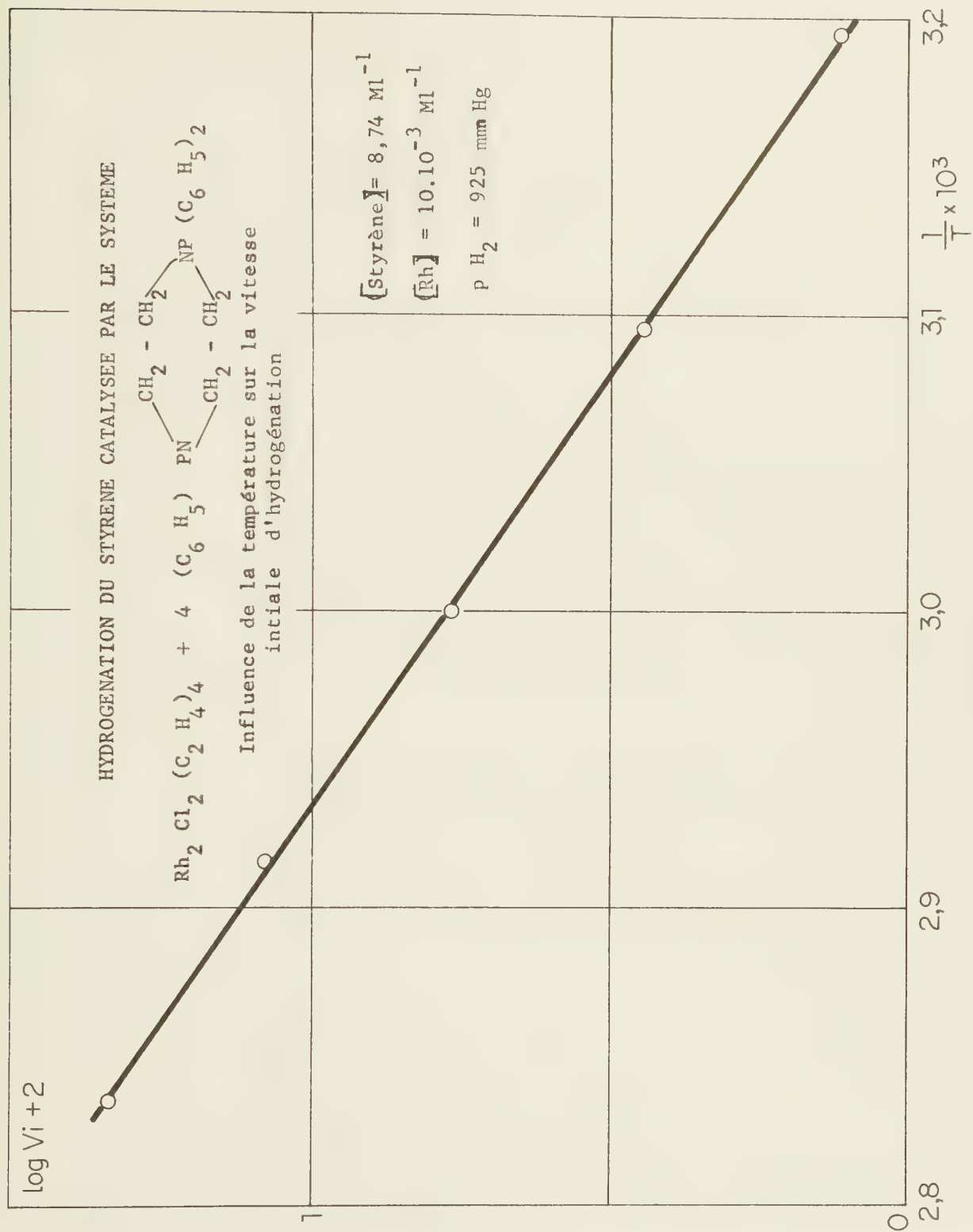


FIGURE 27

N O T A T I O N S

~~~~~

|                                                   |                                                             |
|---------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| A                                                 | $\text{RhCl}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3(\text{S})$ |
| am                                                | Radical amine secondaire                                    |
| C                                                 | Oléfine                                                     |
| D.M.P.É.                                          | Bisdiméthylphosphinoéthane                                  |
| D.P.E.                                            | Bisdiphénylphosphinoéthane                                  |
| D.P.P                                             | Bisdiphénylphosphinopipérazine                              |
| D.P.D.E                                           | Bisdiphénylphosphino NN' diméthyléthylènediamine            |
| $\text{Ml}^{-1}$                                  | Moles par litre                                             |
| $\text{Ml}^{-1} \text{ mn}^{-1}$                  | Moles par litre par minute                                  |
| $-\text{N}(\text{CH}_2)_5$                        | Désigne le radical pipéridine                               |
| $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$ | Désigne le radical morpholine                               |
| $\text{pH}_2$                                     | Pression d'hydrogène                                        |
| S                                                 | Solvant                                                     |
| t                                                 | Temps                                                       |
| T.D.P                                             | Trisdiméthylaminophosphine                                  |
| $v$                                               | Volume                                                      |
| V                                                 | Vitesse                                                     |
| $V_i$                                             | Vitesse initiale.                                           |
| Trien                                             | Désigne la triéthylènediamine                               |
| Et                                                | Désigne le radical éthyle                                   |

## B I B L I O G R A P H I E

- [1] M. Calvin J. Am. Chem. Soc. 61 2230 (1939)
- [2] M. Iguchi J. Chem. Soc. Japon 60 1787 (1939)
- [3] J. Kwiatek J L Mador et J K Seyler J. Am. Chem. Soc. 84 304 (1962)  
et J. Organo Chem. 3 421 (1965)
- [4] J. Halpern, JF Harrod et BR James J. Am. Chem. Soc. 83 753 (1961)
- [5] E.B. Maxted et S.M. Ismaïl J. Chem. Soc. 1750 (1964)
- [6] RD. Cramer, EL Jennes, RV Lindsey et UG Stolberg.  
J. Am. Chem. Soc. 85 1969 (1963)
- [7] MF Sloan, AS Matlack et DS Breslow J. Am. Chem. Soc. 85 4014 (1963)  
et références dedans.
- [8] E.N. Frankel, E.A. Emken et V.L Davidson J. org. Chem. 20 2739 (1965)
- [9] P. Abley et M.S. Mc Quillin Discussion of Faraday Society 2 Sept. 1968
- [10] J.C. Bailar et M Itatani J. Am. Chem. Soc. 89 1952 (1967)  
et références dedans.
- [11] H.A. Tayin et J.C. Bailar J. Am. Chem. Soc. 89 4330 (1967)
- [12] V.A. Tulupov Zh. fiz. Khim. 31 519 (1957)  
32 727 (1958)  
36 1617 (1962)  
37 698 (1963)
- A.I. Tulupova et V.A. Tulupov Zh. fiz. Khim. 37 2678 (1963)
- [13] Ch. Walling et L. Bollyky J. Am. Chem. Soc. 83 2968 (1961)  
86 3750 (1964)
- [14] E.S de Witt, , FL Ramp et L.E. Tropano J. Am. Chem. Soc. 83 4672 (1961)
- [15] L. Vaska Inorg. Nuclear Chem. Letters 1 89 (1965)  
L. Vaska et R.E Rhodes J. Am. Chem. Soc. 87 4970 (1965)
- [16] B.R. James et G.L Rempel a) Can. J. Chem. 44 233 (1966)  
b) Discussion of Faraday Society + 1968.
- [17] RD Gillard J.A Osborn P.B Stockwell et G. Wilkinson Proc. Chem. Soc.  
284 (1964)
- [18] D.N Lawson M.S Mays et G. Wilkinson J. Chem. Soc.(A) 52 (1966)
- [19] J.A Osborn G. Wilkinson et J.F Young Chem. Commun. 17 (1965)
- [20] F.H Jardine, J.A Osborn, G. Wilkinson et J.F Young  
Chem. Ind. 560 (1965) et Chem. Commun. 131 (1965)

- [21] A.G. Davies, G. Wilkinson et J.F Young J. Am. Chem. Soc. 85 1692 (1963)
- [22] D.M. Adams et P.J. Chandler Chem. Ind. 269 (1965)
- [23] R.J Mawby et L.M Venanzi Experimenta Supplementa n° 9 Essays in coordination Chemistry Birkhauser Basel p. 240 (1964)
- [24] M.A. Bennett et P.A. Longstaff. Chem. Ind. 846 (1965)
- [25] J.T Mague et G. Wilkinson J. Chem. Soc. (A) 1736 (1966)
- [26] B.R. James Miss F.T.T Ng et G.L Rempel Inorg. Nucl. Chem. Letters 4 197 (1968)
- [27] J. Halpern Ann. Rev. Phys. Chem. 16 103 (1965)
- [28] J.F Harrod et J. Halpern Can. J. Chem. 37 1933 (1959)
- [29] J. Halpern J. Phys. Chem. 63 398 (1959) et Advances Catalysis II 301 (1959)
- [30] J.C Lauer Ann. Chem. 10 301 (1965)
- [31] R.D Gillard et G. Wilkinson J. Chem. Soc. (A)
- [32] B.N Figgis R.D Gillard R.S Nicolm et G. Wilkinson J. Chem. Soc. 5189 (1964)
- [33] M.L.M Green et D.J. Jones Advances Inorg. Chem. Radiochem. 7 115 (1965)
- [34] A.P. Ginsberg Prog. Transition Metal Chem. I III (1965)
- [35] F. Basolo, J. Chatt. H.B Gray, R.G Pearson et B.L Shaw J. Chem. Soc. 2207 (1961)
- [36] J.A. Osborn F.H. Jardine J.F. Young et G. Wilkinson J. Chem. Soc. (A) 1711 (1966) et références dedans.
- [37] G. Wilkinson Plat Reviews p. 50 (1968)
- [38] Y. Chevallier R. Stern et L. Sajus Tetrahedron Letters N° 15 1197 (1969)
- [39] Cotton et G. Wilkinson Inorganic Chemistry Interscience (1966)
- [40] R. Stern, Y. Chevallier et L. Sajus C.R. Acad. Sci. 264 1740 (1967)
- [41] M. Brocon et L.W Piskiewicz J. Org. Chem. 32 2013 (1967)
- [42] C. Djerassi et J. Gutzwiller. J. Am. Chem. Soc. 88 4537 (1966)
- [43] A.J. Birch et K.A.M. Walker Tétrahedron Letters 41 4939 (1966) et J. Chem. Soc. (C) 1894 (1966).
- [44] J.F. Bielman et H. Liesenfelt C.R. Acad Sci. 263 251 (1966)
- [45] R. Cramer Inorg. Chem. 722 (1962)
- [46] H. Vom Bökkum F Van Rantwijk et T Van de Putte Tetrahedrons Letters 1 1 (1969)
- [47] K. Issleib et A. Brack Z. anorg. allgm. Chem. 277 258 (1954)



Vu et approuvé :  
Paris, le 9 février 1970  
*Le Doyen de la Faculté des Sciences,*  
Marc ZAMANSKY

Vu et permis d'imprimer :  
*Le Recteur de l'Académie de Paris,*  
Jean ROCHE





